

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/001882 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01M 6/16, 6/18, 10/40, H01B
1/06, C07F 19/00, 9/26, 9/6593, 1/02

小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術セン
ター内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007352

(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013
東京都千代田区霞が関3丁目2番4号霞山ビルデ
ィング Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年6月10日 (10.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-178693 2002年6月19日 (19.06.2002) JP
特願2002-178772 2002年6月19日 (19.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋1丁目10番
1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大月 正珠 (OT-
SUKI, Masashi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川
東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術セン
ター内 Tokyo (JP). 江口 眞一 (EGUCHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒
187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会
社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 菅野 裕士
(KANNO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SUPPORTING ELECTROLYTE FOR CELL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND CELL

(54) 発明の名称: 電池用支持塩及びその製造方法、並びに電池

(57) Abstract: A supporting electrolyte for a cell comprising a compound represented by the following formula (I) or (II): $(NPA^1)_2$,
(1) $A^1_3P=N-P(=O)A^1_2$ (II) wherein each A^1 independently represents $NRLi$ or F , at least one A^1 is $NRLi$, and R represents a monova-
lent substituent. The supporting electrolyte has the effect to suppress combustion and thus a non-aqueous electrolyte cell or a polymer
cell using the supporting electrolyte is significantly reduced in the danger of ignition and flashing and thus improved in safety.

(57) 要約: 下記式(I)又は下記式(II): $(NPA^1)_2$... (I) $A^1_3P=N-P(=O)A^1_2$... (II)
(式(I)及び(II)において、 A^1 はそれぞれ独立して $NRLi$ 又は F で、少なくとも1つの A^1 は $NRLi$ であり、 R
は一価の置換基を表す)で表わされる化合物よりなる電池用支持塩は、燃焼抑制効果を有し、該支持塩を用いた非
水電解液電池及びポリマー電池は、発火・引火の危険性が著しく低減されており、安全性が高い。

明 細 書

電池用支持塩及びその製造方法、並びに電池

技術分野

本発明は、電池用支持塩及びその製造方法、並びに該支持塩を用いた非水電解液電池及びポリマー電池に関し、特に燃焼抑制効果を有する電池用支持塩に関するものである。

背景技術

近年、エレクトロニクスの急速な進歩に伴い、特に小型電子機器の電源として、小型、軽量で、且つ長寿命、高エネルギー密度の電池が求められている。リチウムを負極活物質とする非水電解液電池は、リチウムの電極電位が金属中で最も低く、単位体積当りの電気容量が大きいため、高エネルギー密度を有する電池の一つとして知られており、1次電池・2次電池を問わず多くの種類のものが活発に研究され、一部が実用化し市場に供給され、例えば、非水電解液1次電池はカメラ、電子ウォッチや各種メモリーバックアップ用電源として用いられており、非水電解液2次電池はノート型パソコンや携帯電話等の駆動電源として用いられている。

これらの非水電解液電池においては、負極活物質のリチウムが水あるいはアルコールなど活性プロトンを含む化合物と激しく反応するため、該電池に使用される電解液は、エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒に限られている。

また、従来、上記非水電解液2次電池には正極と負極との接触を防止するためにセパレーターが用いられており、該セパレーターとしては電解液中のイオンの移動を妨げないものとして多孔性の薄層フィルム等が用いられている。ところが、薄層フィルムは電解液を保持する能力が無い場合、薄層フィルムをセパレーター

として用いた電池は液漏れの危険性があった。

これに対して、近年液漏れの心配の無い電池として電解質にポリマーを用いたポリマー電池が開発されている。該ポリマー電池は、液漏れの心配がないことに加え、フィルム状化が可能で電子機器への組み込み性が良く、スペースの有効利用が可能であるため、近年研究が特に盛んである。該ポリマー電池に用いられる電解質としては、ポリマーにリチウム塩を保持させた真性ポリマー電解質と、ポリマーに有機溶媒を膨潤させたゲル電解質とが知られているが、真性ポリマー電解質にはイオン伝導度がゲル電解質に比べ各段に低いという問題がある。

一方、ゲル電解質を用いたポリマー電池においては、前述した非水電解液2次電池と同様に、負極材料としてリチウム金属やリチウム合金が使用され、該負極が水あるいはアルコールなど活性プロトンを持つ化合物と激しく反応するため、ゲル電解質に使用される有機溶媒は、上記非水電解液電池の電解液と同様にエステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒に限られている。

また、一般に、上記非水電解液電池の非水電解液や上記ポリマー電池の電解質には、電解液及び固体電解質に十分な導電性を付与するために、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiBF_4 及び LiPF_6 等のリチウム塩が支持塩として用いられている。

発明の開示

上述のように非水電解液電池はエネルギー密度が高いという利点を有し、一方、ポリマー電池は電解液の漏れの心配が無く、電子機器への組み込み性が良く、スペースの有効利用が可能という利点を有するものの、これら非水電解液電池及びポリマー電池は、負極材料がリチウム金属やリチウム合金であり、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素を発生したり、発火する等して危険性が高いとい

う問題がある。また、リチウム金属は低融点（約 170°C ）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱し、電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題もある。更に、上述した非水電解液電池及びポリマー電池の発熱に伴い、有機溶媒をベースとする非水電解液やポリマー電池の電解質中の有機溶媒が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こる等という問題もある。

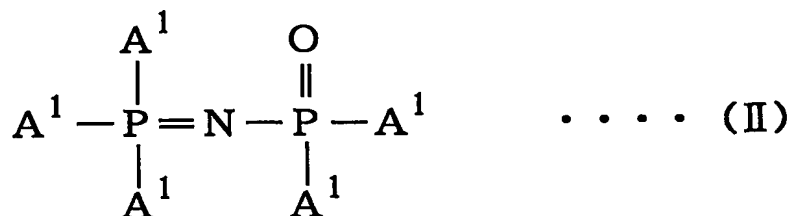
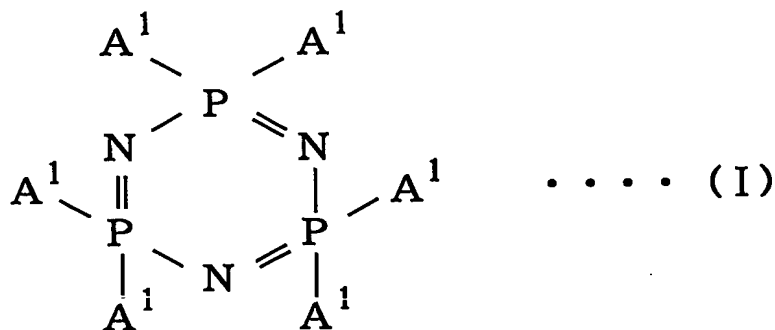
加えて、従来の支持塩の中でも酸素を含むものは、加熱・燃焼時に酸素を放出して電池の燃焼を促進するという問題がある。一方、 LiBF_4 、 LiPF_6 等の酸素を含まない支持塩は、燃焼を促進することはないものの、燃焼を抑制する効果は低く、これら支持塩を用いた非水電解液及びポリマー電池用電解質も依然として発火等の危険性が高い。

そこで、本発明の目的は、燃焼抑制効果を有する非水電解液電池及びポリマー電池用支持塩を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該支持塩を用いた安全な非水電解液電池を提供することにある。更に、本発明のその他の目的は、該支持塩を用いて、発火・引火の危険性を減じた安全なポリマー電池を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、分子中にリチウムを含み且つホスファゼン誘導体を基本骨格とする化合物を新規に開発し、該化合物が燃焼抑制効果を有するため、該化合物を支持塩として用いることにより、発火・引火の危険性が低く安全な非水電解液電池及びポリマー電池が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

1. 下記式(I)又は下記式(II)で表わされる化合物よりなる電池用支持塩である。

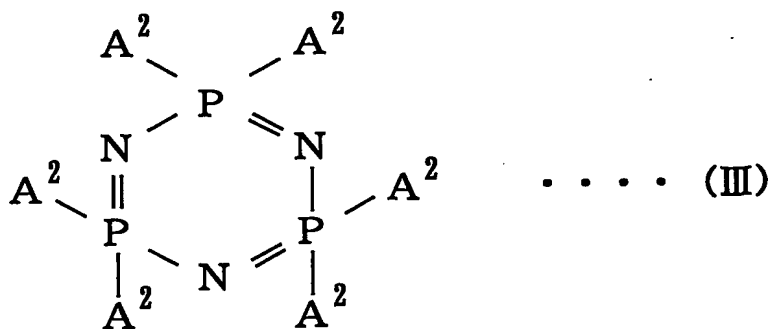


(式(I)及び(II)において、 A^1 はそれぞれ独立してNRL i又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRL iであり、Rは一価の置換基を表す。)

2. 前記式(I)又は式(II)のRがフェニル基であることを特徴とする前記1項に記載の電池用支持塩である。

3. (i) 下記式(III)で表されるホスファゼン誘導体を下記式(IV)で表される1級アミンと反応させて下記式(V)で表されるホスファゼン誘導体を生成する工程と、

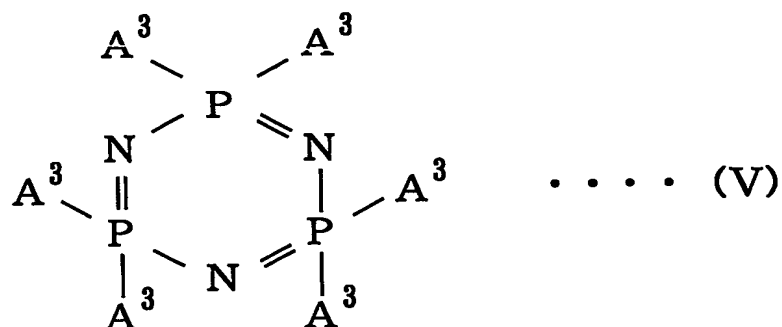
(ii) 該式(V)で表されるホスファゼン誘導体にリチウムアルコキシドを加えて下記式(I)で表わされる化合物を生成する工程とからなる電池用支持塩の製造方法である。



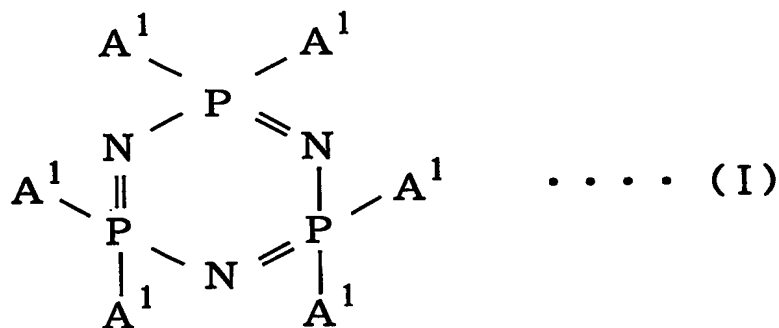
(式中、 A^2 はF又はC 1を表す。)



(式中、Rは一価の置換基を表す。)



(式中、 A^3 はそれぞれ独立してNHR又はFで、少なくとも1つの A^3 はNHRであり、Rは一価の置換基を表す。)



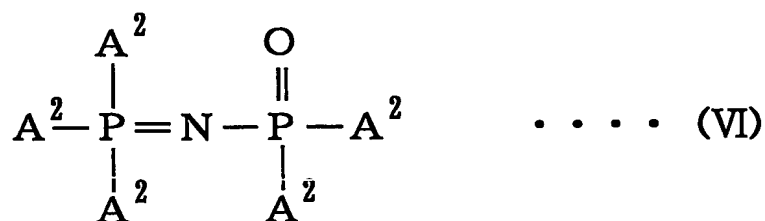
(式中、 A^1 はそれぞれ独立してNRL i又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRL iであり、Rは一価の置換基を表す。)

4. 前記式(IV)で表される1級アミンがアニリンであることを特徴とする前記3項に記載の電池用支持塩の製造方法である。

5. (i) 下記式(VI)で表されるホスファゼン誘導体を下記式(IV)で表される1級アミンと反応させて下記式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を生成する工程と、

(ii) 該式(VII)で表されるホスファゼン誘導体にリチウムアルコキシドを加え

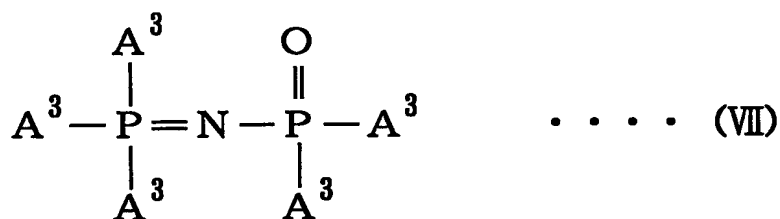
て下記式(II)で表わされる化合物を生成する工程と
からなる電池用支持塩の製造方法である。



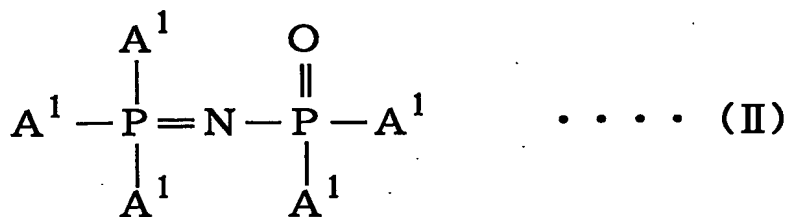
(式中、 A^2 はF又はC 1を表す。)



(式中、Rは一価の置換基を表す。)



(式中、 A^3 はそれぞれ独立してNHR又はFで、少なくとも1つの A^3 はNHRであり、Rは一価の置換基を表す。)



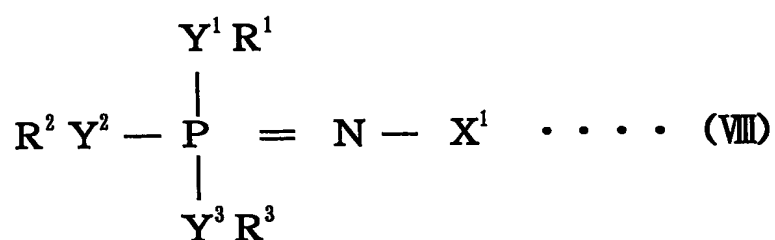
(式中、 A^1 はそれぞれ独立してNRL i 又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRL i であり、Rは一価の置換基を表す。)

6. 前記式(IV)で表される1級アミンがアニリンであることを特徴とする前記5項に記載の電池用支持塩の製造方法である。

7. 正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒及び前記1項に記載の支持塩からなる非水電解液とを備えた非水電解液電池である。

8. 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする前記7項に記載の非水電解液電池である。

9. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において300mPa・s(300cP)以下の粘度を有し、下記式(VIII)又は下記式(IX)で表わされることを特徴とする前記8項に記載の非水電解液電池である。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～15を表す。)

10. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(X)で表されることを特徴とする前記9項に記載の非水電解液電池である。



(式中、 n は3～13を表す。)

11. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(XI)で表される

ことを特徴とする前記 9 項に記載の非水電解液電池である。



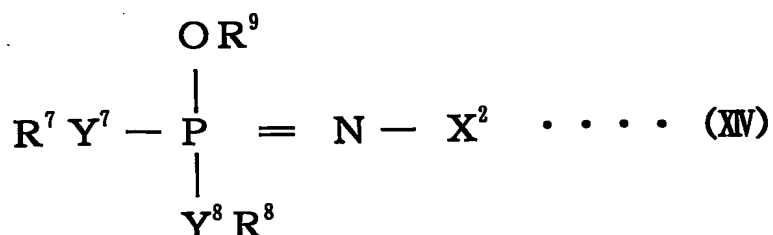
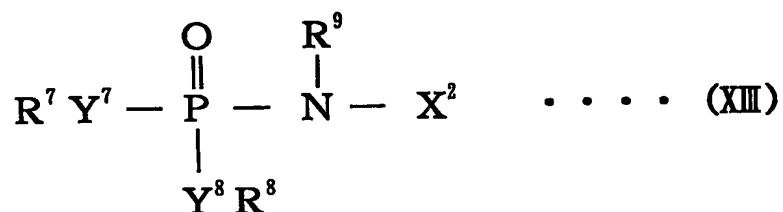
(式中、 R^5 はそれぞれ独立に一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも 1 つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は 3～8 を表す。但し、総ての R^5 がフッ素であることはない。)

1 2. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式 (XII) で表されることを特徴とする前記 8 項に記載の非水電解液電池である。



(式中、 R^6 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は 3～6 を表す。)

1 3. 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式 (XIII) で表され、かつ下記式 (XIV) で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする前記 8 項に記載の非水電解液電池である。



(式 (XIII) 及び (XIV) において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に一価の置換

基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。）

14. 正極と、負極と、前記1項に記載の支持塩及びポリマーを含む電解質とを備えたポリマー電池である。

15. 前記ポリマーが、ポリエチレンオキシド、ポリアクリレート及びポリプロピレンオキシドの少なくともいずれかである前記14項に記載のポリマー電池である。

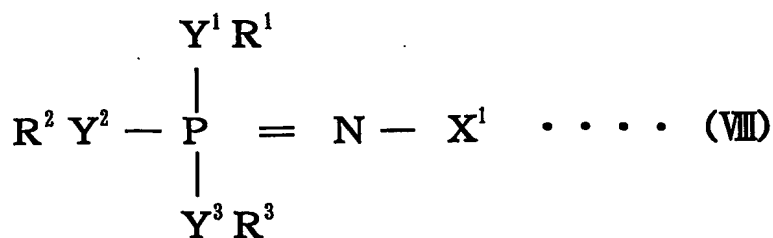
16. 前記ポリマーの重量平均分子量が10万以上である前記14項又は15項に記載のポリマー電池である。

17. 前記ポリマーの重量平均分子量が500万以上である前記16項に記載のポリマー電池である。

18. 前記ポリマー及び前記支持塩の総量に対するポリマーの量が80～95質量％である前記14項～17項の何れかに記載のポリマー電池である。

19. 前記電解質が、更にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を含むことを特徴とする前記14項～18項の何れかに記載のポリマー電池である。

20. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において300mPa・s（300cP）以下の粘度を有し、下記式(VIII)又は下記式(IX)で表されることを特徴とする前記19項に記載のポリマー電池である。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～15を表す。)

21. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(X)で表されることを特徴とする前記20項に記載のポリマー電池である。



(式中、 n は3～13を表す。)

22. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(XI)で表されることを特徴とする前記20項に記載のポリマー電池である。



(式中、 R^5 はそれぞれ独立に一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～8を表す。但し、総ての R^5 がフッ素であることはない。)

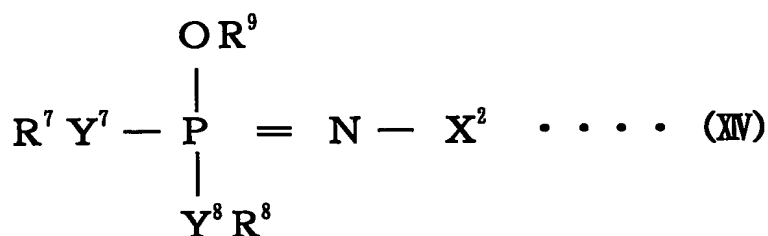
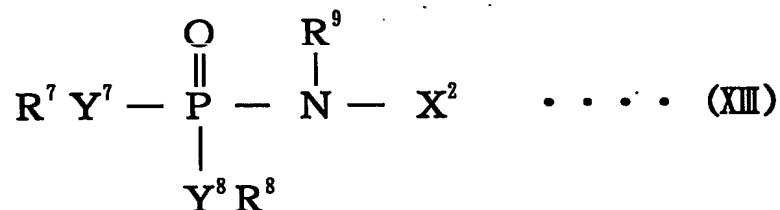
23. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(XII)で表されることを特徴とする前記19項に記載のポリマー電池である。



(式中、 R^6 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～

6を表す。)

24. 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(XIII)で表され、かつ下記式(XIV)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする前記19項に記載のポリマー電池である。



(式(XIII)及び(XIV)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)

25. 前記ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解質中での総占有量が少なくとも0.5質量%である前記19項～24項の何れかに記載のポリマー電池である。

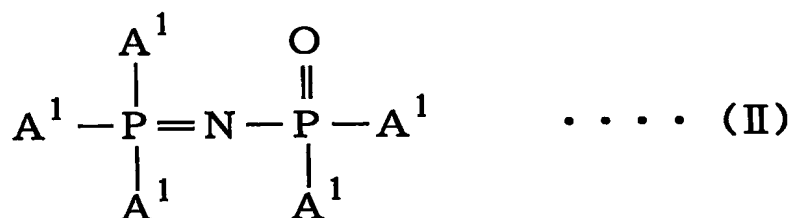
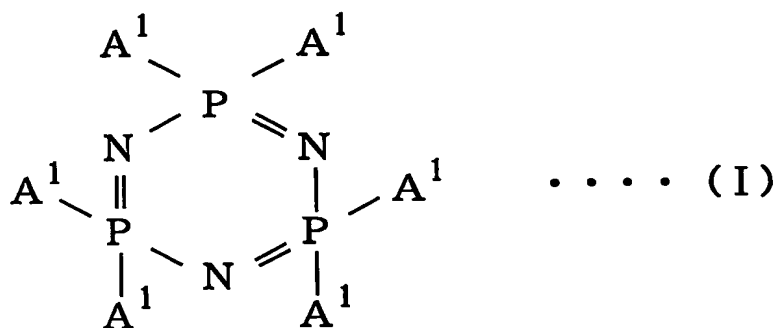
26. 前記ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解質中での総占有量が少なくとも2.5質量%である前記25項に記載のポリマー電池である。

発明を実施するための最良の態様

以下に、本発明を詳細に説明する。

<電池用支持塩>

本発明の電池用支持塩は、下記式(I)又は下記式(II)で表わされる化合物よりなる。



(式(I)及び式(II)において、 A^1 はそれぞれ独立して NR_1L_i 又は F で、少なくとも1つの A^1 は NR_1L_i であり、 R は一価の置換基を表す。)

式(I)及び(II)中の R である一価の置換基としては、アルキル基、アリール基等が挙げられる。これらの中でも、反応性の観点からフェニル基、中でも電子吸引基を伴ったフェニル基、又はメチル基が好ましい。

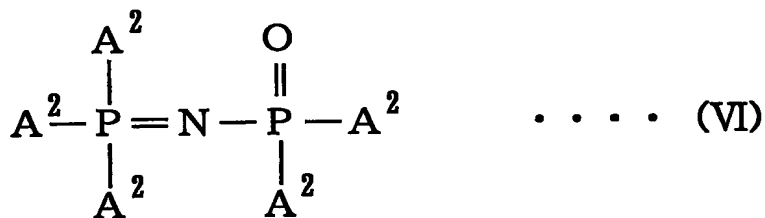
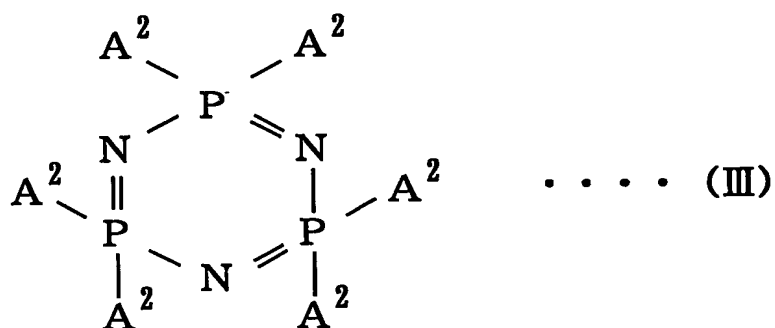
上記式(I)又は(II)で表わされる化合物は、分子中にリチウムを含み、後述する非プロトン性有機溶媒に溶解してリチウムイオンを放出するため、リチウムイオンのイオン源として機能し、電解液の導電性を向上させることができる。また、該化合物はホスファゼン誘導体を基本骨格としているため、燃焼を抑制する作用を有する。

上記式(I)又は(II)において、全 A^1 のうち少なくとも1つが F である支持塩は、

フッ素を含まない支持塩に比べ、電解液の燃焼を抑制する作用が高い。なお、燃焼を抑制する作用は、支持塩が含むフッ素の数が増加するにつれ増大する。

＜電池用支持塩の製造方法＞

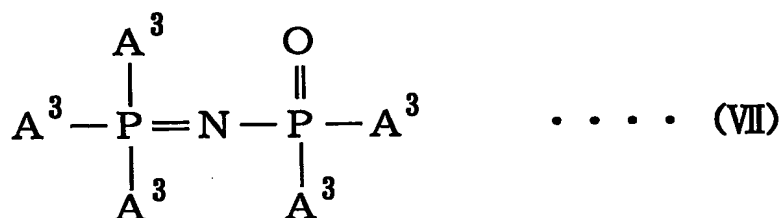
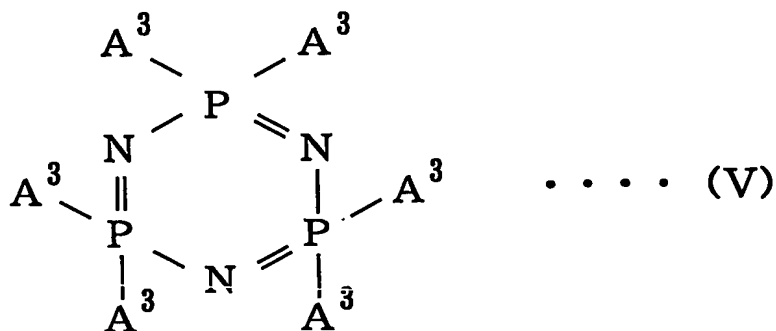
本発明の電池用支持塩は、以下に示す方法で製造することができる。まず、第1工程で、下記式(III)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体を下記式(IV)で表される1級アミンと反応させて下記式(V)又は(VII)で表されるホスファゼン誘導体を生成させる。



(式(III)及び式(VI)において、 A^2 はF又はC1を表す。)



(式中、Rは一価の置換基を表す。)



(式(V)及び式(VII)において、 A^3 はそれぞれ独立してNHR又はFで、少なくとも1つの A^3 はNHRであり、Rは一価の置換基を表す。)

式(IV)、(V)及び(VII)中のRである一価の置換基としては、式(I)及び(II)における一価の置換基の説明で述べたのと同様のものが挙げられ、同様に反応性の観点からフェニル基、メチル基が好ましい。

式(III)及び(VI)において、総ての A^2 がFの場合、式(IV)で表される1級アミンの使用量を変えることで導入されるアミノ基の数を変えることができる。ここで、式(IV)で表される1級アミンの使用量は、導入しようとするアミノ基の置換数の1.5～2倍が適切である。例えば、アミノ1置換体の場合は、式(III)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対し1.5～2.0mol、2置換体の場合は3.0～4.0mol、3置換体の場合は4.5～6.0molの上記1級アミンを用いる。なお、置換数が多い場合は、置換数が少ない場合よりも反応時間を長くする必要がある。また、上記第1工程は、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩を添加することで反応を促進することができる。該アルカリ金属炭酸塩の使用量は、使用するアミンの1.2～3倍molが好ましい。これらアルカリ金属炭酸塩は、反応によって生成するHF若しくはHClを中和

し、且つ系が酸性になるのを防ぐ役割を有する。仮に系が酸性になった場合には、収率が低下する他、副反応の進行等の悪影響がある。

上記式(III)及び(VI)において総ての A^2 がFであるホスファゼン誘導体は、式(III)及び(VI)において総ての A^2 がC1であるホスファゼン誘導体にフッ素化剤を反応させて得られる。ここで、フッ素化剤としては、NaF、KF等のフッ化アルカリが挙げられ、安価である点からNaFが好ましいが、性能的にはKFでも全く問題は無い。該フッ素化剤の使用量は、例えば式(III)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して7molであり、一方、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して6molであるが、この使用量は反応条件によって若干増減する。多すぎると収率が低下する傾向があり、一方、少なすぎると部分的にフッ素化しない場合がある。本発明者らが鋭意検討したところ、式(III)で表されるホスファゼン誘導体に対しては6.5～8mol、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体に対しては5.4～6.8molのフッ化アルカリを使用することが好適であることが分かった。

式(III)において全 A^2 がFであるホスファゼン誘導体の沸点が51℃であり、式(VI)において全 A^2 がFであるホスファゼン誘導体の沸点が97℃であること、更に上記フッ素化反応が発熱反応であることを考慮すると、上記フッ素化反応は、アセトニトリル中、式(III)で表されるホスファゼン誘導体の場合には60～80℃で還流させながら行うのが好ましく、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体の場合には90℃付近で行うのが望ましい。アセトニトリルの使用量は、式(III)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対し100～1000mLであるが、この溶媒量に関してはあくまでも目安であり、固体-液体反応であるために攪拌によって固体が沈降することが無い量であればよい。これらホスファゼン誘導体は、それぞれの沸点近傍で蒸留することにより精製できる。なお、蒸留によりホスファゼン誘導体が除かれた溶液から、更にフッ素化反応により副生するNaCl等の塩をろ過により除去して得られる回収溶媒を、上記フッ素化反応に

再利用した場合、該溶媒中には蒸留で除けなかったホスファゼン誘導体が少量残留しており、該ホスファゼン誘導体がフッ素化反応の核となるため、新品の溶媒を使用した場合より反応速度が速くなる。

式(V)及び(VII)において、総ての A^3 がNHRであるホスファゼン誘導体を製造する場合は、式(III)及び(VI)において、総ての A^2 がC1であるホスファゼン誘導体を使用するのが好ましい。この場合、上記フッ素化反応工程を省略することができ、より低コストで目的とする化合物が得られる。なお、この場合において、式(V)における総ての A^3 がNHRであるホスファゼン誘導体を製造する場合には、前記1級アミンの使用量は、式(III)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して9molが好ましく、一方、式(VII)における総ての A^3 がNHRであるホスファゼン誘導体を製造する場合には、前記1級アミンの使用量は、式(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対して7.5molが好ましい。

上記第1工程は溶媒中で実施され、該溶媒としてはテトラヒドロフラン(THF)、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等の極性溶媒、ヘキサン等の非極性溶媒が挙げられる。導入するアミノ基の数が多い場合は、極性溶媒を使用の方が目的生成物を収率良く合成でき、逆に、導入するアミノ基の数が少ない場合は、非極性溶媒を使用の方が目的生成物を収率良く合成することができる。上記溶媒の使用量は、式(III)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体1molに対し100～1000mLが好ましい。ここで用いた溶媒は回収後、再度使用することができる。再利用の利点としては、環境配慮の他、反応の進行が速いことが挙げられる。

式(III)又は(VI)で表されるホスファゼン誘導体と式(IV)で表される1級アミンとの反応を促進するには、反応開始時に加熱する必要がある、加熱温度としては50～80℃が好ましい。その後反応が開始されれば、発熱反応であるため反応を制御して60℃付近に留めることが望ましい。加熱時間としては、上記加熱温度との兼ね合いで上記反応が十分に進行する時間が適宜選択される。例えば、

THFを溶媒に使用した場合は、60℃付近で約10時間行うのが好ましい。反応終了後、反応液を約1日エージングし、その後、反応系から上記反応によって生成するフッ化水素又は塩酸を除去する。また、析出した前記1級アミンのフッ化物塩又は塩化物塩をろ過する。

次に、第2工程で、上記式(V)又は(VII)で表されるホスファゼン誘導体にリチウムアルコキシドを加えて、前記式(I)又は(II)で表わされる化合物を生成させる。

リチウムアルコキシドとしては、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド等が挙げられ、これらの中でも反応性が高いことからリチウムメトキシドが好ましい。該リチウムアルコキシドの使用量は、式(V)又は(VII)で表されるホスファゼン誘導体1molに対し1.5～12molが好ましい。該使用量は、目的とするリチウム置換数に対して適宜選択するものであり、置換数の1.5～2倍当量が好ましい。

なお、上記第2工程は発熱反応であるため、反応系の温度を20～50℃に維持しながら行うのが好ましい。

式(V)又は(VII)で表されるホスファゼン誘導体とリチウムアルコキシドとの反応が完了した後、例えば再結晶法によって、式(I)又は(II)で表わされる化合物を単離することができる。

<非水電解液電池>

本発明の非水電解液電池は、正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒及び上述した支持塩からなる電解液とを備え、必要に応じて、セパレーター等の非水電解液電池の技術分野で通常使用されている部材を備える。

— 正極 —

本発明の非水電解液電池の正極材料は1次電池と2次電池で一部異なり、例えば、非水電解液1次電池の正極としては、フッ化黒鉛($(CF_x)_n$)、 MnO_2 （電気化学合成であっても化学合成であってもよい）、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Ag_2CrO_4 、 CuO 、 CuS 、 FeS_2 、 SO_2 、 $SOCl_2$ 、 TiS_2 等が好適に挙げら

れ、これらの中でも、高容量で安全性、さらには放電電位が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 MnO_2 、 V_2O_5 、フッ化黒鉛が好ましく、コストの点では MnO_2 、 V_2O_5 がより好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

一方、非水電解液2次電池の正極としては、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MnO_3 等の金属酸化物、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 LiFePO_4 等のリチウム含有複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、Fe、Mn、Co及びNiからなる群から選択される2種又は3種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $\text{LiFe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$)、あるいは $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{O}_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

上記正極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。これらの添加剤を使用するときは、従来と同様の配合割合、例えば、正極材料：導電剤：結着剤＝8：1：1～8：1：0.2（質量比）で配合できる。

正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

— 負極 —

本発明の非水電解液電池の負極材料は1次電池と2次電池で一部異なり、例えば、非水電解液1次電池の負極としては、リチウム金属自体の他、リチウム合金

等が挙げられる。リチウムと合金をつくる金属としては、S n、P b、A l、A u、P t、I n、Z n、C d、A g、M g等が挙げられる。これらの中でも、埋蔵量の多さ、毒性の観点からA l、Z n、M gが好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

一方、非水電解液2次電池の負極としては、リチウム金属自体、リチウムとA l、I n、P b又はZ n等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

— 非水電解液 —

本発明の非水電解液電池の電解液は、非プロトン性有機溶媒と上記支持塩とからなる。従来、非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液においては、前述のように安全性の点で問題があったが、本発明の支持塩と非プロトン性有機溶媒とからなる電解液は、支持塩がホスファゼン誘導体を基本骨格とした化合物よりなり、燃焼を抑制する作用を有するため、200℃以下程度の比較的低温における気化・分解等が抑制され、発火・引火の危険性が低減されている。また、仮に負極材料の溶融等により電池内部で発火があっても、類焼の危険性が低い。更に、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、発火・引火の危険性は効果的に低減される。

上記支持塩が添加された電解液は、限界酸素指数が21体積%以上であることが好ましい。限界酸素指数が21体積%未満であると、発火・引火の抑制効果が十分でないことがある。ここに、限界酸素指数とは、J I S K 7 2 0 1に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、限界酸素指数が低いことは発火・引火の危

険性が高いことを意味し、反対に限界酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低いことを意味する。本発明において発火・引火の危険性は、J I S K 7 2 0 1 に準じた限界酸素指数測定により評価した。

大気条件下では限界酸素指数は20.2体積％に相当するため、限界酸素指数20.2体積％では大気中で燃焼することを意味する。発明者らは、鋭意検討により、限界酸素指数21体積％以上であれば自己消火性を、23体積％以上であれば難燃性を、25体積％以上であれば不燃性を有することを見出した。なお、自己消火性・難燃性・不燃性とは、UL 94 HB法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに1.0 mLの電解液を染み込ませ127 mm×12.7 mmの試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が25～100 mmラインの間で消火し、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性有りとし、着火した炎が装置の25 mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長0 mm）を不燃性ありとしたものである。

－非プロトン性有機溶媒－

本発明の非水電解液電池の電解液を構成する非プロトン性有機溶媒は、負極に使用されるリチウム又はリチウム合金と反応しない。非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の粘度を低く抑える観点から、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が好適に挙げられる。

これらの中でも非水電解液1次電池に使用する場合は、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状

エーテル化合物等が好適であり、非水電解液2次電池に使用する場合は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。環状のエステル化合物は、比誘電率が高く前述した支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため、電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

電解液中の上記支持塩の含有量としては、非プロトン性有機溶媒1Lに対し、0.1~1molが好ましく、0.2~1molがより好ましい。含有量が、0.1mol未満の場合には、電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の放電特性に支障をきたすことがある一方、1molを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、リチウムイオンの十分な移動度が確保できないため、前述と同様に電解液の十分な導電性が確保できず、結果として溶液抵抗が上昇するため、1次電池の場合は放電特性、2次電池の場合は充放電特性に支障をきたすことがある。

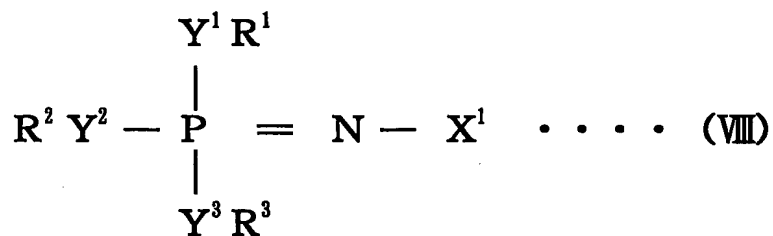
—ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体—

前記非プロトン性有機溶媒には、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体が添加されているのが好ましい。燃焼抑制作用を有する上記支持塩を用いることにより、電池が発火・引火する危険性を低下させることができるが、非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を更に添加することによって、該危険性を更に低下させることができる。

ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、前述した支持塩と同様の理由により電池の発火・引火の危険性を低下させる。更に、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤として機能するし、有機置換基を有するホ

スファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。加えて、充電の際にも、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体はデンドライト生成の抑制効果を有するために無添加系に比してより安全性は高くなる。

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、特に制限はないが、粘度が比較的 low、支持塩を良好に溶解する観点からは、25℃における粘度が300 mPa·s (300 cP) 以下であって、次式(VIII)又は次式(IX)で表されるホスファゼン誘導体が好ましい。かかるホスファゼン誘導体の中でも、5 mPa·s (5 cP) 以下の粘度を有するホスファゼン誘導体が最も好ましい。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は、3～15を表す。)

式(VIII)又は式(IX)で表されるホスファゼン誘導体の25℃における粘度としては、300 mPa·s (300 cP) 以下であることが必要であり、100 mPa·s (100 cP) 以下が好ましく、更に好ましくは5 mPa·s (5 cP) 以下である。

非水電解液1次電池に使用する場合は $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (20 cP)以下が特に好ましく、更に好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (5 cP)以下である。粘度が、 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (300 cP)を超えると、支持塩が溶解し難くなり、正極材料、セパレーター等への濡れ性が低下し、電解液の粘性抵抗の増大によりイオン導電性が著しく低下し、特に、氷点以下等の低温条件下での使用において性能不足となる。

式(VIII)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、低粘度で、電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $R^1\sim R^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1\sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基であるのが好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

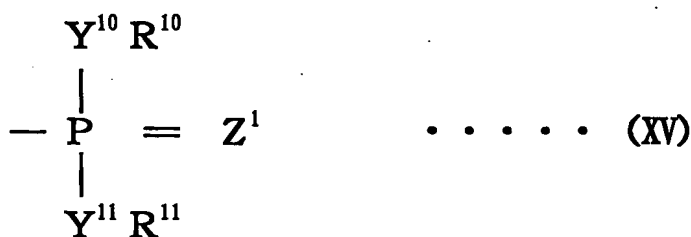
前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

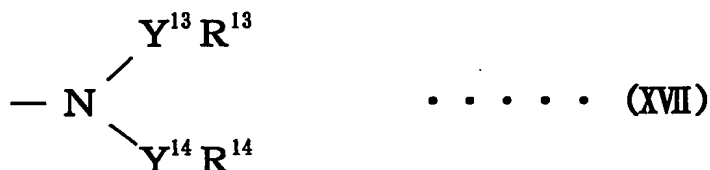
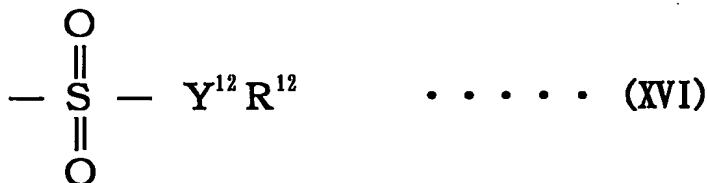
これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素が好適であるが、この中でもフッ素が特に好ましく、次いで塩素が好ましい。一価の置換基中の水素元素がフッ素で置換されているものは、塩素で置換されているものに比べて2次電池の

サイクル特性を向上させる効果が大い傾向がある。

式(VIII)において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましく、硫黄及び／又はセレンの元素を含む2価の連結基が特に好ましい。また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。 $Y^1 \sim Y^3$ は総て同一種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

式(VIII)において、 X^1 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましい。これらの置換基の内、次式(XV)、(XVI)又は(XVII)で表される構造を有する置換基がより好ましい。





(式(XV)、(XVI)、(XVII))において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $\text{Y}^{10} \sim \text{Y}^{14}$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表し； Z^1 は2価の基又は2価の元素を表す。）

式(XV)、(XVI)、(XVII)において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ としては、式(VIII)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。また、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかがいかに異なる種類でもよい。式(XV)の R^{10} と R^{11} とは、及び式(XVII)の R^{13} と R^{14} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

式(XV)、(XVI)、(XVII)において、 $\text{Y}^{10} \sim \text{Y}^{14}$ で表される基としては、式(VIII)における $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む基である場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかがいかに異なる種類でもよい。

式(XV)において、 Z^1 としては、例えば、 CH_2 基、 CHR' (R' は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 NR' 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマ

ニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タングステン、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR' 基、 NR' 基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。特に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む2価の基の場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため好ましい。また、 Z^1 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。

これら置換基としては、特に効果的に発火・引火の危険性を低減し得る点で、式(XV)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。また、置換基が式(XVI)で表されるようなイオウを含む置換基である場合には、電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

式(IX)において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、これらの中でも、非水電解液1次電池に使用する場合は、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、フェノキシ基が特に好ましく、非水電解液2次電池に使用する場合は、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシ基が特に好ましい。これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられ、フッ素原子で置換された置換基としては、例えば、トリフルオロエトキシ基が挙げられる。

式(VIII)、(IX)、(XV)～(XVII)における $R^1 \sim R^4$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、

$Y^{10} \sim Y^{14}$ 、 Z^1 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記式(IX)のホスファゼン誘導体の中でも、電解液を低粘度化して電池の低温特性を向上させ、更に電解液の安全性を向上させる観点からは、次式(X)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、 n は3～13を表す。)

式(X)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25℃)で低粘度の液体であり、かつ、凝固点降下作用を有する。このため、該ホスファゼン誘導体を電解液に添加することにより、電解液に優れた低温特性を付与することが可能となり、また、電解液の低粘度化が達成され、低内部抵抗及び高い導電率を有する非水電解液電池を提供することが可能となる。このため、特に気温の低い地方や時期において、低温条件下で使用しても、長時間に渡って優れた放電特性を示す非水電解液電池を提供することが可能となる。

式(X)において、 n としては、電解液に優れた低温特性を付与し得、電解液の低粘度化が可能な点で、3～4が好ましく、3がより好ましい。 n の値が小さい場合には沸点が低く、接炎時の着火防止特性を向上させることができる。一方、 n の値が大きくなるにつれて、沸点が高くなるため、高温でも安定に使用することができる。上記性質を利用して目的とする性能を得るために、複数のホスファゼンを適時選択し、使用することも可能である。

式(X)における n 値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(X)で表されるホスファゼン誘導体の粘度としては、20 mPa·s (20 c

P) 以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (10 cP) 以下が好ましく、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (5 cP) 以下がより好ましい。なお、本発明において粘度は、粘度測定計 (R型粘度計 Model RE500-SL、東機産業(株)製) を用い、 1 rpm 、 2 rpm 、 3 rpm 、 5 rpm 、 7 rpm 、 10 rpm 、 20 rpm 及び 50 rpm の各回転速度で 120 秒間づつ測定し、指示値が $50 \sim 60 \%$ となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

前記式 (IX) のホスファゼン誘導体の中でも、電解液の安全性を向上させる観点からは、次式 (XI) で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、 R^5 は、それぞれ独立に一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は $3 \sim 8$ を表す。但し、総ての R^5 がフッ素であることはない。)

上記式 (IX) のホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液に優れた自己消火性ないし難燃性を付与して電解液の安全性を向上させることができるが、式 (XI) で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基であるホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液により優れた安全性を付与することが可能となる。更に、式 (XI) で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素であるホスファゼン誘導体を含有すれば、更に優れた安全性を付与することが可能となる。即ち、フッ素を含まないホスファゼン誘導体に比べ、式 (XI) で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であるホスファゼン誘導体は、電解液をより燃え難くする効果があり、電解液に対し更に優れた安全性を付与することができる。

なお、式 (XI) において、全 R^5 がフッ素であり、かつ n が 3 である環状のホスファゼン誘導体自体は不燃性であり、炎が近づいた際の着火を防止する効果は大

きいが、沸点が非常に低いことから、それらが総て揮発してしまうと残された非プロトン性有機溶媒等が燃焼してしまう。

式(XI)における一価の置換基としては、アルコキシ基のほか、アルキル基、アシル基、アリール基、カルボキシル基等が挙げられ、電解液の安全性の向上に特に優れる点で、アルコキシ基が好適である。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基等のほか、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、電解液の安全性の向上に優れる点で、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基が特に好ましい。また、電解液の低粘度化の点ではメトキシ基が好ましい。

式(XI)において、*n*としては、電解液に優れた安全性を付与し得る点で、3～4が好ましい。

前記一価の置換基は、フッ素で置換されているのが好ましく、式(XI)のR⁵が一つもフッ素でない場合は、少なくとも一つの一価の置換基はフッ素含む。

前記フッ素のホスファゼン誘導体における含有量としては、3～70重量%が好ましく、7～45重量%がより好ましい。含有量が前記数値範囲内であれば、電解液に「優れた安全性」を特に好適に付与することができる。

式(XI)で表されるホスファゼン誘導体の分子構造としては、前述のフッ素以外にも塩素、臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。但し、フッ素が最も好ましく、次いで塩素が好ましい。フッ素を含むものは、塩素を含むものに比べて2次電池のサイクル特性を向上させる効果が大きい傾向がある。

式(XI)におけるR⁵及び*n*値を適宜選択することにより、より好適な安全性、粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(XI)で表されるホスファゼン誘導体の粘度としては、20 mPa·s (20 cP) 以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、10 mPa·s (10 cP) 以下が好ましく、5 mPa·s (5 cP) 以下

がより好ましい。

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、電解液の粘度上昇を抑制しつつ、電解液の安全性を向上させる観点からは、25℃（常温）において固体であって、次式(XII)で表されるホスファゼン誘導体も好ましい。



（式中、 R^6 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～6を表す。）

式(XII)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25℃)で固体であるため、電解液に添加すると電解液中で溶解して電解液の粘度が上昇する。しかし、後述するように所定の添加量であれば電解液の粘度上昇率が低く、低内部抵抗及び高い導電率を有する非水電解液電池となる。加えて、式(XII)で表されるホスファゼン誘導体は電解液中で溶解するため、電解液の長期安定性に優れる。

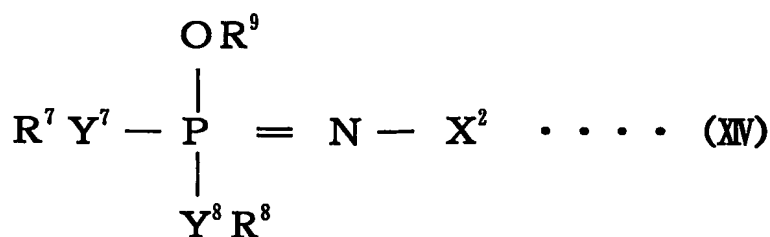
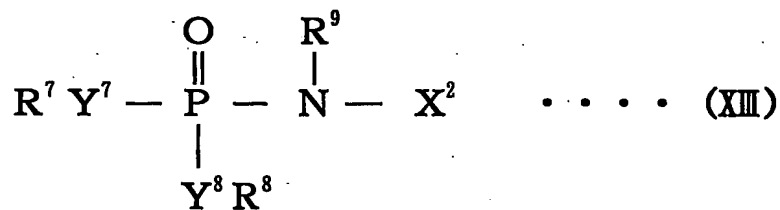
式(XII)において、 R^6 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、アルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基（イソプロポキシ基、 n -プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等が好ましく、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（イソプロポキシ基、 n -プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等がより好ましい。前記一価の置換基は、前述のハロゲン元素を含むのが好ましい。

式(XII)において、 n としては、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、3又は4が特に好ましい。

式(XII)で表されるホスファゼン誘導体としては、例えば、前記式(XII)においてR⁶がメトキシ基であってnが3である構造、式(XII)においてR⁶がメトキシ基及びフェノキシ基の少なくとも何れかであってnが4である構造、式(XII)においてR⁶がエトキシ基であってnが4である構造、式(XII)においてR⁶がイソプロポキシ基であってnが3又は4である構造、式(XII)においてR⁶がn-プロポキシ基であってnが4である構造、式(XII)においてR⁶がトリフルオロエトキシ基であってnが3又は4である構造、式(XII)においてR⁶がフェノキシ基であってnが3又は4である構造が、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、特に好ましい。

式(XII)における各置換基及びn値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体の異性体としては、特に制限されないが、非水電解液電池の低温特性を向上させ、更に電解液の安全性を向上させる観点から、次式(XIII)で表され、かつ次式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体の異性体が好ましい。



(式(XIII)及び式(XIV)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)

式(XIII)で表され、式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体の異性体は、電解液に添加されると、電解液に極めて優れた低温特性を発現させ得る。

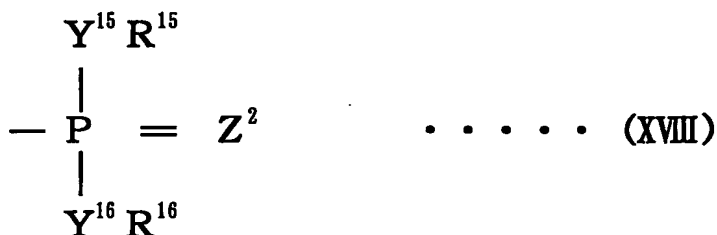
式(XIII)における R^7 、 R^8 及び R^9 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の低温特性及び電気化学的安定性の点で、フッ素及びアルコキシ基等が好ましい。また、電解液の低粘度化の点で、フッ素、アルコキシ基、及びフッ素等を含むアルコキシ基等が好ましい。 $R^7 \sim R^9$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

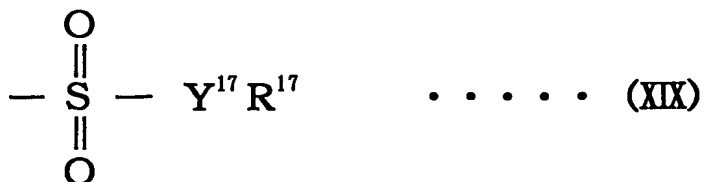
アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^7 \sim R^9$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基であるのが好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げら

れる。

式(XIII)において、 Y^7 及び Y^8 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましい。また、 Y^7 及び Y^8 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。電解液の安全性が向上する点では、硫黄及び／又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、並びに硫黄元素が特に好ましく、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。 Y^7 及び Y^8 は、同一種類でもよく、互いに異なる種類でもよい。

式(XIII)において、 X^2 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましく、次式(XVIII)、(XIX)又は(XX)で表される構造を有する置換基がより好ましい。





(式(XVIII)、(XIX)、(XX)において、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表し； Z^2 は2価の基又は2価の元素を表す。)

式(XVIII)、(XIX)、(XX)において、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ としては、式(XIII)における $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。また、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかがい互いに異なる種類でもよい。式(XVIII)の R^{15} と R^{16} とは、及び式(XX)の R^{18} と R^{19} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

式(XVIII)、(XIX)、(XX)において、 $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ で表される基としては、式(XIII)における $\text{Y}^7 \sim \text{Y}^8$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び／又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、或いは硫黄元素である場合には、電解液の安全性が向上するため特に好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかがい互いに異なる種類でもよい。

式(XVIII)において、 Z^2 としては、例えば、 CH_2 基、 CHR' (R' は、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 NR' 基のほか、

酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR' 基、 NR' 基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。また、 Z^2 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。特に、硫黄及び／又はセレン元素を含む2価の基、硫黄元素、或いはセレン元素である場合には、電解液の安全性が向上するため好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の基、及び酸素元素が特に好ましい。

これら置換基としては、特に効果的に安全性を向上できる点で、式(XVIII)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。更に、式(XVIII)において、 Z^2 、 Y^{15} 及び Y^{16} が酸素元素である場合には、特に、電解液に極めて優れた低温特性を発現させることが可能となる。また、置換基が、式(XIX)で表されるような硫黄を含む置換基である場合には、電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

式(XIII)、及び(XVIII)～(XX)における $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ 、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ 、 $\text{Y}^7 \sim \text{Y}^8$ 、 $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ 、 Z^2 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

式(XIII)で表される異性体は、式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体の異性体であり、例えば、式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体を生成する際の真空度及び／又は温度を調節することで製造でき、該異性体の電解液における含有量(体積%)は、下記測定方法により測定することができる。

<<測定方法>>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）又は高速液体クロマトグラフィーによって試料のピーク面積を求め、該ピーク面積を、予め求めておいた前記異性体のモルあたりの面積と比較することでモル比を得、更に比重を考慮して体積換算することで測定できる。また、ガスクロマトグラフィーによっても求めることができる。

式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体としては、粘度が比較的 low、支持塩を良好に溶解し得るものが好ましい。式(XIV)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 としては、式(XIII)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 の説明で述べたのと同様のものが総て好適に挙げられる。

式(VIII)、式(IX)、式(XII)又は式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体及び式(XIII)で表される異性体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するものが好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すると、誘導されるハロゲンガスによって、ホスファゼン誘導体又は異性体の含有量が少なくても、効果的に電解液の発火・引火の危険性を低減させることが可能となる。なお、置換基にハロゲン元素を含む化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の場合は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉して安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体におけるハロゲン元素の含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。含有量が2重量%未満では、ハロゲン元素を含ませる効果が十分に現れないことがある一方、80重量%を超えると粘度が高くなるため、電解液に添加した際にその導電率が低下することがある。該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましく、良好な電池特性を得る観点からはフッ素が特に好ましい。

式(VIII)、式(IX)、式(XI)、式(XII)、式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体

の引火点としては、特に制限は無いが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましく、300℃以上が更に好ましい。一方、式(X)で表されるホスファゼン誘導体は引火点を有さない。ここで、引火点とは、具体的には、物質表面に炎が広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいい、該引火点は、空気と燃焼性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものである。ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有するか、又は引火点を有しないと、発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じて、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

以下に、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の非水電解液における含有量を示す。「限界酸素指数」の観点から、電解液に対する式(VIII)又は式(IX)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は5体積%以上が好ましく、10～50体積%がより好ましい。含有量を前記数値範囲内の値に調整することにより、電解液の発火・引火の危険性は効果的に低減される。なお、引火の危険性は効果的に低減されるが、その範囲は用いる支持塩の種類や電解液の種類によって異なり、具体的には用いる系が最も低粘度に抑えられ、かつ限界酸素指数が21体積%以上になる含有量を適時選択することで最適化される。

「安全性」の観点から、電解液における式(X)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は5体積%以上が好ましく、式(XI)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は10体積%以上が好ましく、15体積%以上がより好ましく、式(XII)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は20重量%以上が好ましく、式(XIII)で表される異性体と式(XIV)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量は20体積%以上が好ましい。含有量が該数値範囲内であれば、好適に電解液の安全性を向上させることができる。

「低温特性」の観点から、電解液における式(X)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は1体積%以上が好ましく、3体積%以上がより好ましく、5体積%以上が更に好ましく、式(XIII)で表される異性体と式(XIV)で表されるホスファゼン

誘導体との総含有量は1体積%以上が好ましく、2体積%以上がより好ましく、5体積%以上が更に好ましい。含有量が、1体積%に満たないと、電解液の低温特性が十分でない。

「低粘度化」の観点から、電解液における式(X)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は3体積%以上が好ましく、3～80体積%がより好ましい。含有量が3体積%未満では、電解液を十分に低粘度化できない。

「粘度上昇抑制」の観点から、電解液における式(XII)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は40重量%以下が好ましく、35重量%以下がより好ましく、30重量%以下が更に好ましい。含有量が40重量%を超えると、電解液の粘度上昇が著しく大きくなり、内部抵抗が高く導電率が低くなり好ましくない。

— 他の部材 —

本発明の非水電解液電池に使用する他の部材としては、非水電解液電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルム、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムが特に好適である。

本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

— 非水電解液電池の形態 —

以上に説明した本発明の非水電解液電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。ボタンタイプの場合は、シート

状の正極及び負極を作製し、該正極及び負極によりセパレーターを挟む等により、非水電解液電池を作製することができる。また、スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極(シート状)を重ね合わせて巻き上げる等により、非水電解液電池を作製することができる。

＜ポリマー電池＞

本発明のポリマー電池は、正極と、負極と、上記支持塩及びポリマーを含むポリマー電解質とを備え、必要に応じて、ポリマー電池の技術分野で通常使用されている他の部材を備える。

— 正極 —

本発明のポリマー電池の正極材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 等の金属酸化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 及び $LiFePO_4$ 等のリチウム含有複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、Fe、Mn、Co及びNiからなる群から選択される2種又は3種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $LiFe_xCo_yNi_{(1-x-y)}O_2$ (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$)、あるいは $LiMn_xFe_yO_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く電解質の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

上記正極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。これらの添加剤を使用するときは、従来と同様の配合割合、例えば、正極材料：導電剤：結着剤＝8：1：1～8：1：0.2(質量比)で配合できる。

正極の形状としては、特に制限はなく、ポリマー電池における電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。これらの中でも、電池の薄型化の点で、シート状等が好ましい。

— 負極 —

本発明のポリマー電池の負極は、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能である。従って、その材料としては、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。例えば、リチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛又は亜鉛等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

— ポリマー電解質 —

本発明のポリマー電池に用いるポリマー電解質は、上記式(I)又は式(II)で表わされる化合物よりなる支持塩と、ポリマーとを含み、必要に応じてその他の成分を含む。

上記式(I)又は(II)で表される化合物は、分子中にリチウムを含み、ポリマー電解質中でリチウムイオンを放出するため、リチウムイオンのイオン源として機能し、ポリマー電解質の導電性を向上させることができる。また、該化合物はホスファゼン誘導体を基本骨格としているため、燃焼を抑制する作用を有する。非プロトン性有機溶媒を含浸・膨潤させた従来のポリマー電解質においては前述のように安全性の点で問題があったが、上記支持塩を含むポリマー電解質は、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス作用によって自己消火性又は難燃性がもたらされ、発火・引火の危険性が低減されており安全性が向上している。また、

リンには、電池の一部材を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に自己消火性又は難燃性を付与して、発火・引火の危険性を低減することができる。

上記支持塩が添加されたポリマー電解質は、限界酸素指数が21体積%以上であることが好ましい。限界酸素指数が21体積%未満であると、発火・引火の抑制効果が十分でないことがある。なお、限界酸素指数の定義及び測定方法は、前述の通りである。

—ポリマー—

本発明のポリマー電池の電解質に用いるポリマーとしては、特に制限は無く、ポリマー電池において通常用いられるポリマー総てを挙げることができ、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリレート、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、エチレンオキシドユニットを含むポリアクリレート等がある。これらの中でも、電氣的に安定な点で、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等が特に好ましい。

前記ポリマーの重量平均分子量は、10万以上が好ましく、500万以上がより好ましい。重量平均分子量が10万未満であると、強度が弱く、ゲルというよりはむしろゾルに近い状態となることがある。

ポリマー電解質において、ポリマー及び前記支持塩の総量に対するポリマーの量は、80～95質量%が好ましく、90質量%程度が特に好ましい。ポリマーの量が80質量%未満であると、電解質の強度が低下し、95質量%を超えると、電気伝導率の低下を招くことがある。

—他の成分—

本発明のポリマー電池の電解質に含まれるその他の成分としては、非プロトン性有機溶媒が特に好ましい。ポリマー電池の負極には、前述のようにリチウム又はリチウム合金が使用されるため、水との反応性が非常に高く、従って、ポリマー電解質に含浸させる溶媒にはリチウム及びリチウム合金と反応しない非プロト

ン性有機溶媒を用いる必要がある。また、ポリマー電解質に非プロトン性有機溶媒を含ませることにより、容易にイオン導電性を向上させることができる。

非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が好適に挙げられる。これらの中でもエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高く前述の支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため、含浸が容易である点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10mPa·s(10cP)以下が好ましく、5mPa·s(5cP)以下がより好ましい。

—ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体—

前述したポリマー電解質は、更にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を含むのが好ましい。燃焼抑制作用を有する上記支持塩を用いてポリマー電解質を構成することにより、該電解質を備えたポリマー電池の発火・引火の危険性を低減することができるが、該電解質に更にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を含ませることによって、以下の理由により該危険性をより確実に低減することができる。

即ち、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、前述した支持

塩と同様の理由によりポリマー電池の発火・引火の危険性を低減させる。また、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤として機能するし、有機置換基を有するホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。

更に、従来、リチウム金属等を負極活物質として含むポリマー電池では、放電時に電解質中にイオンとなって溶解したりリチウムが、充電時に部分的にデンドライト（樹枝状結晶）となって析出し、内部短絡・破裂等を招くという問題があったが、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を電解質に含ませることにより、デンドライトの析出が効果的に抑制され、電池の内部短絡・破裂等の危険がなく、安全で長寿命な電池が提供できる。

本発明のポリマー電池の電解質に含有させるホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体としては、前述の非水電解液電池の項で述べた化合物を挙げることができ、その中でも、常温（25℃）において液体のものが好ましく、更に、デンドライトの析出抑制効果及び安全性に優れる点で、上記式(VIII)で表される鎖状ホスファゼン誘導体及び上記式(IX)で表される環状ホスファゼン誘導体等が好ましい。また、非水電解液電池の電解液に含有させるのに好ましいものは、ポリマー電解質に含有させるものとしても好ましく、特に非水電解液2次電池に好適なものがポリマー電解質に含有させるものとして好ましい。

なお、ポリマー電池におけるデンドライトの析出を特に効果的に抑制し得る等の観点から、式(IX)で表されるホスファゼン誘導体の中でも、 R^4 が、アルコキシ基、フェノキシ基、及びフッ素の少なくともいずれかであって、全 R^4 における少なくとも1つがフッ素であり、少なくとも他の1つがアルコキシ基及びフェノキシ基のいずれかであるものが好ましい。

以下に、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体のポリマー電解

質中での総占有量を示す。ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解質中での総占有量としては、電解質がホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を含むることにより得られる効果によって、「デンドライトの析出を好適に抑制」し得る第1の量、及びポリマー電解質の「燃焼を好適に抑制」し得る第2の量の二通りの量が挙げられる。

「デンドライトの析出抑制」の観点から、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解質中での総占有量は、0.5質量%以上が好ましい。総占有量が0.5質量%未満では、デンドライトの析出抑制効果が充分でない。

「燃焼抑制」の観点から、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解質中での総占有量は、2.5質量%以上が好ましい。総占有量が2.5質量%未満では、電解質の燃焼を抑制する効果が充分でない。

本発明のポリマー電解質の作製方法としては、特に制限はないが、例えば、前記ポリマー及び支持塩を、質量比（ポリマー／支持塩）9／1の割合で混合し、揮発性溶媒を添加して均一に混合し、80℃程度で均一溶解させ、真空で40℃程度に加熱し、揮発性溶媒を揮発させ、乾燥した後、非プロトン性有機溶媒、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の少なくとも1種を含浸・膨潤させてポリマー電解質を得る方法等が挙げられる。揮発性溶媒としては、アセトニトリル、アルコール類等が挙げられ、溶解性等に優れる点で、アセトニトリル等が好ましい。

上記ポリマー電解質の形状としては、特に制限はないが、電池の薄型化等の点で、シート状等が好ましい。

— 他の部材 —

本発明のポリマー電池に使用する他の部材としては、通常ポリマー電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

— ポリマー電池の形態 —

本発明のポリマー電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタ

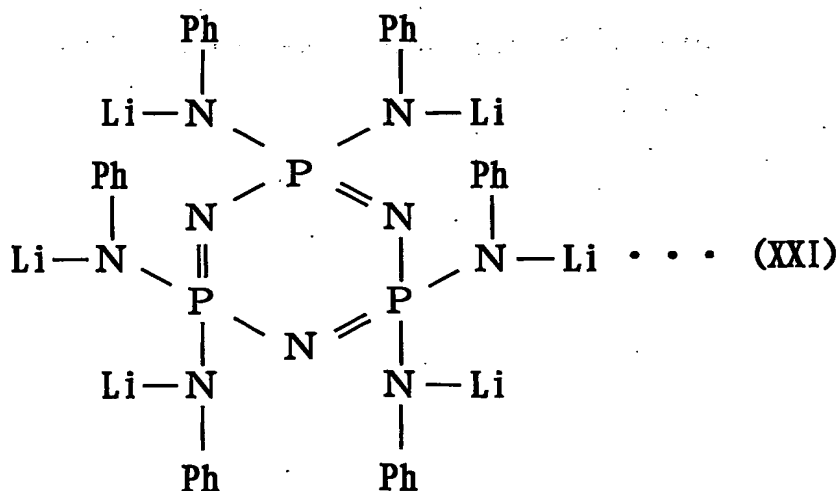
ンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等によりポリマー電池を作製することができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

<支持塩>

（支持塩合成例 1）

以下のようにして、下記式 (XXI) で表される化合物を合成した。まず、THF 150 mL に前記式 (III) において全 A^2 が C 1 であるホスファゼン誘導体 [プロテインケミカル社製] (50.3 g, 0.2 mol) とアニリン (167 g, 1.8 mol) とを加え、60℃で10時間反応させた。反応終了後1日間エージングし、次に副生した塩酸を加熱して蒸発留去し、次いでアニリン塩酸塩をろ過により除去した。ろ液を十分に脱水した後、リチウムメトキシド (76 g, 2 mol) を加え5時間45℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、下記式 (XXI) で表される化合物 (70.3 g, 96 mmol, 収率 48%) を得た。

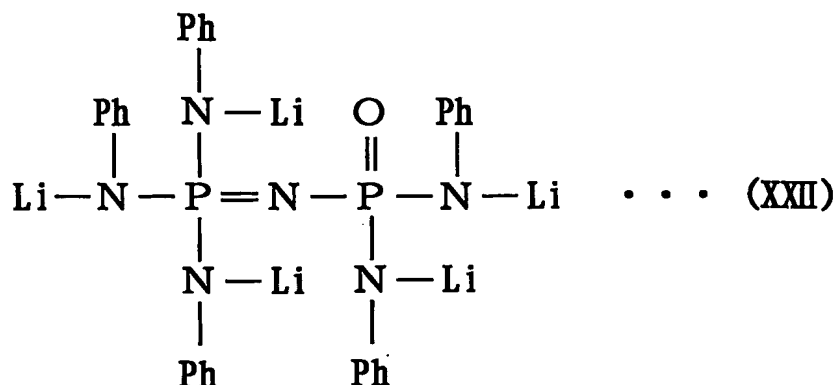


（式中、Ph はフェニル基を表す。）

上記合成例における反応中間体（リチウムメトキシドとの反応前）の赤外吸収スペクトルでは -NH の変角振動による幅広い吸収が $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ に見られたが、最終精製品では該吸収は消え、 1080 cm^{-1} に C-N 伸縮振動に起因する吸収が強く現れた。また、本合成例による化合物をPerSeptive Biosystem社製Mariner TOF-MS装置を用い、ESIのイオン化条件でマスナンバー $50\sim 1000$ の範囲を分析したところ、 681 , 625 , 527 , 429 , 331 , 233 , 135 に大きなマスナンバーピークが観測された。上記式(XXI)で表される化合物の分子量は 723 であり、該化合物から6つのLi又は $1\sim 6$ つの NPhLi が抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(XXI)で表される化合物であると判断した。

（支持塩合成例2）

以下のようにして、下記式(XXII)で表される化合物を合成した。まず、THF 150 mL に前記式(VI)において全 A^2 が C1 であるホスファゼン誘導体〔日本化学工業社製〕(54 g , 0.2 mol)とアニリン(139 g , 1.5 mol)とを加え、 60°C で 10 時間反応させた。反応終了後、反応液を 1 日間エー징ングし、副生した塩酸を蒸発留去した後、リチウムメトキシド(57 g , 1.5 mol)を加え 5 時間 50°C で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、下記式(XXII)で表される化合物(69.8 g , 0.12 mol , 収率 60%)を得た。



(式中、Phはフェニル基を表す。)

上記合成例における反応中間体（リチウムメトキシドとの反応前）の赤外吸収スペクトルでは—NHの変角振動による幅広い吸収が $1600\sim1700\text{ cm}^{-1}$ に見られたが、最終精製品ではこの吸収は消え、 1080 cm^{-1} にC—N伸縮振動に起因する吸収が強く現れた。また、本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、547, 386, 288, 190, 92に大きなマスナンバーピークが観測された。上記式(XXII)で表される化合物の分子量は582であり、該化合物から5つのLi又は2～5つのNPhLiが抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(XXII)で表される化合物であると判断した。

(支持塩合成例3)

アセトニトリル 150 mLに前記式(III)において全 A^2 がC1であるホスファゼン誘導体[プロテインケミカル社製] (50.3 g, 0.2 mol)とNaF[関東化学社製] (58.8 g, 1.4 mol)とを加え、60～80℃で8時間還流させ反応させた。反応終了後、約50℃で蒸留により精製し、式(III)において全 A^2 がFであるホスファゼン誘導体を得た。

次に、上記式(III)において全 A^2 がFであるホスファゼン誘導体 (24.9 g, 0.1 mol)、アニリン (14 g, 0.15 mol) 及び炭酸カリウム (27.6 g, 0.2 mol) をTHF 75 mLに加え、80℃で10時間反応させた。反

応終了後1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した。ろ液を十分に脱水した後、リチウムメトキシド (5.7 g, 0.15 mol) を加え5時間45℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(I)において6つのA¹のうち1つがNPhLi、5つがFである化合物Z (19.7 g, 0.06 mol, 収率60%) を得た。

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、321, 233, 230に大きなマスナンバーピークが観測された。式(I)において6つのA¹のうち1つがNPhLiで且つ5つがFである化合物の分子量は328であり、該化合物から1つのLi、1つのNPhLi又は5つのフッ素が抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(I)の6つのA¹のうち1つがNPhLiで且つ5つがFである化合物であると判断した。

(支持塩合成例4)

上記支持塩合成例3のフッ素化反応工程で得られる式(III)において全A²がFであるホスファゼン誘導体 (24.9 g, 0.1 mol)、アニリン (42 g, 0.45 mol) 及び炭酸カリウム (69 g, 0.5 mol) をTHF 75 mLに加え、80℃で8時間反応させた。反応終了後1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した。ろ液を十分に脱水した後、リチウムメトキシド (19.0 g, 0.5 mol) を加え5時間45℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(I)において6つのA¹のうち3つがNPhLi、3つがFである化合物Y (32.6 g, 0.067 mol, 収率67%) を得た。

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、465, 388, 290, 192に大きなマスナンバーピークが観測された。

式(I)において6つの A^1 のうち3つがNPhLiで且つ3つがFである化合物の分子量は486であり、該化合物から3つのLi又は1~3つのNPhLiが抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(I)の6つの A^1 のうち3つがNPhLiで且つ3つがFである化合物であると判断した。

(支持塩合成例5)

アセトニトリル 150 mLに前記式(VI)において全 A^2 がC1であるホスファゼン誘導体〔日本化学工業社製〕(54 g, 0.2 mol)とNaF〔関東化学社製〕(58.8 g, 1.4 mol)とを加え、90℃で10時間還流して反応させた。反応終了後、約96℃で蒸留により精製し、式(VI)において全 A^2 がFであるホスファゼン誘導体を得た。

次に、上記式(VI)において全 A^2 がFであるホスファゼン誘導体(37.4 g, 0.2 mol)、アニリン(28 g, 0.3 mol)及び炭酸カリウム(27.6 g, 0.2 mol)をTHF 150 mLに加え、60℃で12時間反応させた。反応終了後、反応液を1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した後、リチウムメトキシド(11.4 g, 0.3 mol)を加え5時間60℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(II)において5つの A^1 のうち1つがNPhLiで、4つがFである化合物X(22.3 g, 0.084 mol, 収率42%)を得た。

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、259, 190, 168に大きなマスナンバーピークが観測された。式(II)において5つの A^1 のうち1つがNPhLiで且つ4つがFである化合物の分子量は266であり、該化合物から1つのLi、1つのNPhLi又は4つのフッ素が抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(II)の5つの A^1 のうち1つがNPhLiで且つ4つが

Fである化合物であると判断した。

(支持塩合成例6)

上記支持塩合成例5のフッ素化反応工程で得られる式(VI)において全 A^2 がFであるホスファゼン誘導体(37.4 g, 0.2 mol)、アニリン(84 g, 0.9 mol)及び炭酸カリウム(138 g, 1.0 mol)をTHF 150 mLに加え、16時間還流させ反応させた。反応終了後、反応液を1日間エージングし、副生したフッ化カリウム、炭酸水素カリウム及びアニリン塩、並びに過剰に添加していた炭酸カリウムをろ過により除去した後、リチウムメトキシド(34.2 g, 0.9 mol)を加え5時間60℃で反応させた。反応終了後、再結晶法を用いて分離・精製し、前記式(II)において5つの A^1 のうち3つがNPhLiで、2つがFである化合物W(59.4 g, 0.14 mol, 収率70%)を得た。

本合成例による化合物を支持塩合成例1と同様にMS装置により分析したところ、403, 326, 228, 130に大きなマスナンバーピークが観測された。式(II)において5つの A^1 のうち3つがNPhLiで且つ2つがFである化合物の分子量は424であり、該化合物から3つのLi又は1~3つのNPhLiが抜けたフラグメントの質量と、上記分析値とが一致するため、本合成例により得られた化合物は、式(II)の5つの A^1 のうち3つがNPhLiで且つ2つがFである化合物であると判断した。

<非水電解液1次電池>

(実施例1)

二酸化マンガンを[三井鉱山製EMD]と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とを8:1:1の割合(質量比)で混合・混練し、該混練物をドクターブレードで塗工した後、熱風乾燥(100~120℃)して得たものを、φ16 mm打ち抜き機で切り出すことにより正極を作製した。なお、正極の質量は20 mgである。

負極には、リチウム箔(厚み0.5 mm)をφ16 mmに打ち抜いたものを使用

し、集電体にはニッケル箔を使用した。また、電解液は、上記式(XXI)で表される化合物（支持塩）をプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)との混合液（体積比：PC/DME=50/50）に0.25mol/L(M)の濃度で溶解させて調製した。

セパレーターとしてセルロースセパレーター〔日本高度紙工業社製TF4030〕を使用し、これを介して上記正負極を対座させ、上記電解液を注入して封口し、CR2016型のリチウム1次電池（非水電解液1次電池）を作製した。

上記のようにして得られたリチウム1次電池について、25℃において、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記の評価方法により、平均放電電位、常温放電容量を測定・評価した。また、上記電池に用いた電解液の限界酸素指数をJIS K 7201に準じた下記評価方法により測定した。結果を表1に示す。

－平均放電電位の評価－

正極材に対して0.2Cの条件で放電した時に得られる放電曲線において、曲線が平坦を持続している時の電位を平均放電電位として評価した。

－常温放電容量の評価－

上記電池を、25℃の大気下、1mA(0.2C)の定電流で1.5V（下限電圧）まで放電させ、常温放電容量を測定した。

－限界酸素指数測定－

試験片は、SiO₂シート（石英濾紙、不燃性）127mm×12.7mmをU字型のアルミ箔で補強して自立可能とし、該SiO₂シートに前記電解液1.0mLを含浸して作製した。この試験片を試験片支持具に垂直に、燃焼円筒（内径75mm、高さ450mm、直径4mmのガラス粒を底部から100±5mmの厚さに均等に満たし金属製の網をその上に置いたもの）の上端部から100mm以上の距離に位置するように取り付けた。次に、燃焼円筒に酸素（JIS K 1101又はこれと同等以上のもの）及び窒素（JIS K 1107の2級又はこれ

と同等以上のもの)を流し、試験片を空気中で点火し(熱源はJ I S K 2 2 4 0の1種1号)、燃焼状態を調べた。但し、燃焼円筒内の総流量は11.4 L/minである。この試験を3回行い、その平均値を求めた。

なお、酸素指数とは、J I S K 7 2 0 1規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な容量パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、本願の限界酸素指数は、試験片の燃焼時間が3分以上継続して燃焼するか又は着炎後の燃焼長さが50 mm以上燃え続けるのに必要な最低の酸素流量とそのときの窒素流量から算出した。

式：限界酸素指数 = $\frac{[\text{酸素流量}]}{([\text{酸素流量}] + [\text{窒素流量}])} \times 100$ (体積%)

(実施例2)

式(XXI)で表される化合物の代わりに式(XXII)で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例1と同様にしてリチウム1次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表1に示す。

(従来例1)

LiCF_3SO_3 をプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)との混合液(体積比：PC/DME=50/50)に0.75 mol/L(M)の濃度で溶解させて電解液を調製する以外は実施例1と同様にしてリチウム1次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表1に示す。

(実施例3)

ホスファゼン誘導体A(前記式(XI)において、nが3であり、6つのR⁵のうち2つがエトキシ基、4つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度：1.2 mPa·s(1.2 cP))10体積%と、プロピレンカーボネート(PC)及びジメトキシエタン(DME)の混合液(体積比：PC/DME=50/50)90体積%との混合溶液に、上記式(XI)で表される化合物(支持塩)

を 0.25 mol/L (M) の濃度で溶解させることにより電解液を調製する以外は実施例 1 と同様にしてリチウム 1 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

ホスファゼン誘導体 A の代わりにホスファゼン誘導体 B (前記式 (XI) において、 n が 4 であり、8 つの R^5 のうち 1 つがエトキシ基、7 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度: $1.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (1.3 cP)) を用いた以外は、実施例 3 と同様に電解液を調製してリチウム 1 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 1 に示す。

(実施例 5)

式 (XXI) で表される化合物の代わりに式 (XXII) で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例 3 と同様にしてリチウム 1 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 1 に示す。

(実施例 6)

式 (XXI) で表される化合物の代わりに式 (XXII) で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例 4 と同様にしてリチウム 1 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 1 に示す。

表 1

	支持塩	電解液に 含ませた ホスファゼン	初期電位 (V)	内部抵抗 (Ω)	平均 放電電位 (V)	常温 放電容量 (mAh/g)	限界 酸素指数 (体積%)
従来例1	LiCF_3SO_3	—	3.46	0.12	2.80	225	18.6
実施例1	式(XXI)	—	3.57	0.13	2.94	231	22.4
実施例2	式(XXII)	—	3.61	0.10	2.95	238	22.2
実施例3	式(XXI)	ホスファゼンA	3.64	0.12	2.95	239	24.8
実施例4	式(XXI)	ホスファゼンB	3.65	0.12	2.97	241	25.8
実施例5	式(XXII)	ホスファゼンA	3.62	0.12	2.96	239	24.6
実施例6	式(XXII)	ホスファゼンB	3.61	0.13	2.94	245	25.6

(実施例 7 ~ 10)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表2記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表2に示す濃度にする以外は実施例1と同様にしてリチウム1次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表2に示す。

(実施例 11 ~ 14)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表2記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表2に示す濃度にする以外は実施例3と同様にしてリチウム1次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表2に示す。

(実施例 15 ~ 18)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表2記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表2に示す濃度にする以外は実施例4と同様にしてリチウム1次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表2に示す。

表2

	支持塩	支持塩 濃度 (mol/L)	電解液に 含まれた ホスファゼン	初期電位 (V)	内部抵抗 (Ω)	平均 放電電位 (V)	常温 放電容量 (mAh/g)	限界 酸素指数 (体積%)
従来例1	LiCF_3SO_3	0.75	—	3.46	0.12	2.80	225	18.6
実施例7	化合物Z	1	—	3.54	0.12	2.91	241	23.1
実施例8	化合物Y	0.5	—	3.55	0.13	2.95	243	22.9
実施例9	化合物X	1	—	3.52	0.11	2.96	242	23.3
実施例10	化合物W	0.5	—	3.57	0.13	2.96	246	22.6
実施例11	化合物Z	1	ホスファゼンA	3.61	0.12	2.95	248	25.7
実施例12	化合物Y	0.5	ホスファゼンA	3.59	0.11	2.94	241	25.1
実施例13	化合物X	1	ホスファゼンA	3.58	0.12	2.95	242	25.3
実施例14	化合物W	0.5	ホスファゼンA	3.52	0.12	2.94	242	25.7
実施例15	化合物Z	1	ホスファゼンB	3.57	0.13	2.96	242	26.1
実施例16	化合物Y	0.5	ホスファゼンB	3.56	0.13	2.97	243	25.9
実施例17	化合物X	1	ホスファゼンB	3.59	0.12	2.95	242	25.8
実施例18	化合物W	0.5	ホスファゼンB	3.61	0.11	2.96	245	26.0

<非水電解液 2 次電池>

(実施例 19)

LiCOO₂ [日本化学工業社製] 100 質量部に対して、アセチレンブラックを 10 質量部、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 10 質量部添加し、有機溶媒 (酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積% 混合溶媒) で混練した後、ロール圧延により厚さ 100 μm、幅 40 mm の薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シート 2 枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ 25 μm のアルミニウム箔 (集電体) を挟み込み、これに厚さ 25 μm のセパレーター (微孔性フィルム: ポリプロピレン製) を介在させ、厚さ 150 μm のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 260 mm であった。

電解液は、ジエチルカーボネート (DEC) 50 体積% とエチレンカーボネート (EC) 50 体積% との混合溶液に、上記式 (XXI) で表される化合物 (支持塩) を 0.25 mol/L (M) の濃度で溶解させることにより調製した。該電解液を前記円筒型電極に注入して封口し、単三型リチウム 2 次電池 (非水電解液 2 次電池) を作製した。

上記のようにして得られたリチウム 2 次電池について、25℃において、初期の電池特性 (電圧、内部抵抗) を測定・評価した後、下記の評価方法により、充放電サイクル性能を測定・評価した。また、上記電池に用いた電解液の限界酸素指数を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。

— 充放電サイクル性能の評価 —

上記電池を、25℃の大気下、上限電圧 4.3 V、下限電圧 3.0 V、放電電流 100 mA、充電電流 50 mA の条件で、50 サイクルまで充放電を繰り返し、初期の充放電容量と 50 サイクル後充放電容量を測定した。

(実施例 20)

式 (XXI) で表される化合物の代わりに式 (XXII) で表される化合物を支持塩とし

て用いる以外は実施例 19 と同様にしてリチウム 2 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 3 に示す。

(従来例 2)

ジエチルカーボネート(DEC) 50 体積%とエチレンカーボネート(EC) 50 体積%との混合溶液に、 LiBF_4 を 0.75 mol/L (M) の濃度で溶解させて電解液を調製する以外は実施例 19 と同様にしてリチウム 2 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 3 に示す。

(実施例 21)

ホスファゼン誘導体 C (前記式 (XI) において、 n が 3 であり、6 つの R^5 のうち 1 つがエトキシ基、5 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度: $1.2 \text{ mPa}\cdot\text{s} (1.2 \text{ cP})$) 10 体積%と、ジエチルカーボネート(DEC) 45 体積%と、エチレンカーボネート(EC) 45 体積%との混合溶液に、上記式 (XXI) で表される化合物 (支持塩) を 0.25 mol/L (M) の濃度で溶解させることにより電解液を調製する以外は実施例 19 と同様にしてリチウム 2 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 3 に示す。

(実施例 22)

ホスファゼン誘導体 C の代わりにホスファゼン誘導体 D (前記式 (XI) において、 n が 3 であり、6 つの R^5 のうち 1 つが n -プロポキシ基、5 つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度: $1.1 \text{ mPa}\cdot\text{s} (1.1 \text{ cP})$) を用いた以外は、実施例 21 と同様に電解液を調製してリチウム 2 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 3 に示す。

(実施例 23)

式 (XXI) で表される化合物の代わりに式 (XXII) で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例 21 と同様にしてリチウム 2 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 3 に示す。

(実施例 24)

式(XXI)で表される化合物の代わりに式(XXII)で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例 22 と同様にしてリチウム 2 次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表 3 に示す。

表 3

	支持塩	電解液に 含ませた ホスファゼン	初期電位 (V)	内部抵抗 (Ω)	平均 放電電位 (V)	初期の充 放電容量 (mAh/g)	50サイク ル後の充 放電容量 (mAh/g)	限界 酸素指数 (体積%)
従来例 2	LiBF_4	—	2.86	0.12	4.1	143	130	19.0
実施例 19	式(XXI)	—	2.84	0.13	4.1	143	141	21.8
実施例 20	式(XXII)	—	2.82	0.12	4.1	144	141	21.4
実施例 21	式(XXI)	ホスファゼン C	2.84	0.12	4.1	144	143	24.8
実施例 22	式(XXI)	ホスファゼン D	2.84	0.11	4.1	144	143	25.0
実施例 23	式(XXII)	ホスファゼン C	2.86	0.12	4.1	144	142	24.6
実施例 24	式(XXII)	ホスファゼン D	2.84	0.11	4.1	144	143	24.8

(実施例 25～28)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表4記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表4に示す濃度にする以外は実施例19と同様にしてリチウム2次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表4に示す。

(実施例 29～32)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表4記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表4に示す濃度にする以外は実施例21と同様にしてリチウム2次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表4に示す。

(実施例 33～36)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表4記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表4に示す濃度にする以外は実施例22と同様にしてリチウム2次電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。結果を表4に示す。

表4

	支持塩	支持塩濃度 (mol/L)	電解液に 含まれた ホスファゼン	初期電位 (V)	内部抵抗 (Ω)	平均 放電電位 (V)	初期の充 放電容量 (mAh/g)	50サイク ル後の充 放電容量 (mAh/g)	限界 酸素指数 (体積%)
従来例2	LiBF ₄	0.75	—	2.86	0.12	4.1	143	130	19.0
実施例25	化合物Z	1	—	2.84	0.11	4.1	144	143	22.4
実施例26	化合物Y	0.5	—	2.86	0.12	4.1	144	142	21.8
実施例27	化合物X	1	—	2.87	0.12	4.1	143	141	22.4
実施例28	化合物W	0.5	—	2.88	0.13	4.1	145	141	21.6
実施例29	化合物Z	1	ホスファゼンC	2.89	0.13	4.1	143	139	24.9
実施例30	化合物Y	0.5	ホスファゼンC	2.91	0.12	4.1	145	140	25.1
実施例31	化合物X	1	ホスファゼンC	2.91	0.13	4.1	144	141	25.1
実施例32	化合物W	0.5	ホスファゼンC	2.92	0.12	4.1	146	141	25.1
実施例33	化合物Z	1	ホスファゼンD	2.93	0.13	4.1	145	140	25.8
実施例34	化合物Y	0.5	ホスファゼンD	2.90	0.12	4.1	147	143	25.8
実施例35	化合物X	1	ホスファゼンD	2.93	0.13	4.1	146	143	26.1
実施例36	化合物W	0.5	ホスファゼンD	2.93	0.13	4.1	145	142	26.1

これらの結果から、本発明の支持塩を用いることにより電解液の限界酸素指数が上昇し、電池の安全性が向上することが分かる。また、本発明の支持塩はリチウムイオンのイオン源として十分に機能し、電解液の導電性を向上させることができるため、該支持塩を用いた電池の電池特性は、従来例の電池の電池特性と比べて遜色無いことが分かる。更に、電解液にホスファゼン誘導体を添加することにより、電解液の限界酸素指数が更に上昇し、電池の安全性が更に向上することが分かる。

<ポリマー電池>

(実施例 37)

[ポリマー電解質の作製]

ポリエチレンオキシド 15 g [アルドリッチ製] ($M_w = 500$ 万 ~ 600 万) 及び式 (XXI) で表される化合物 (支持塩) 5 mmol 相当を混合し、アセトニトリル 10 mL を添加して均一に混合し、80℃で均一溶解させ、ポリエチレンオキシドゾル (ポリエチレンオキシドと式 (XXI) で表される化合物とを含む) を得た。該ゾルを真空で 40℃に加熱し、アセトニトリルを揮発させ、乾燥させた。その後、ジエチルカーボネート (DEC) とエチルカーボネート (EC) との混合溶液 (DEC/EC = 1/1 (体積比)) 1 mL を含浸し、膨潤させてゲル状のポリマー電解質を得た。該ポリマー電解質の限界酸素指数を JIS K 7201 に規定の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[ポリマー電池の作製]

$LiCoO_2$ [日本化学工業社製] 100 質量部に対して、アセチレンブラックを 10 質量部、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 10 質量部添加し、有機溶媒 (酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積% 混合溶媒) で混練した後、ロール圧延により厚さ 100 μm 、幅 40 mm の薄層状の正極シートを作製した。また、負極には厚さ 150 μm の黒鉛製のシートを使用した。

次に、上記ポリマー電解質の作製と同様にしてポリエチレンオキシドゾルを調製し、該ゾルをポリエチレン製セパレーターの両面にドクターブレードを用いて厚みが $150\mu\text{m}$ となるように塗布した後、アセトニトリルを蒸発させ、ポリエチレンオキシド-リチウムゲル電解質（ドライゲル）を作製した。これを上記正極シート及び負極（黒鉛製シート）間に挟み込んで巻き上げ、更にジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）との混合溶液（DEC/EC=1/1（体積比））を含浸・膨潤させて単三型ポリマー電池を作製した。該電池の正極長さは約 260mm であった。

得られた電池について、 25°C において、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記評価の方法により、充放電サイクル性能、低温放電特性、高温保存特性、デンドライトの析出抑制効果を測定・評価した。結果を表5に示す。

－充放電サイクル性能の評価－

25°C の大気下、上限電圧 4.3V 、下限電圧 3.0V 、放電電流 100mA 、充電電流 50mA の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

－低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）－

得られた電池について、常温（ 25°C ）で充電した後、低温（ -20°C ）で放電し、この時の低温における放電容量を、 25°C において充放電を行った電池における放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温放電特性の評価とした。

式：放電容量減少率 $=100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量}(25^{\circ}\text{C})) \times 100 (\%)$

—高温保存特性の評価（高温試験後の常温放電特性の測定・評価）—

得られた電池について、80℃にて10日間保存した後、常温（25℃）にて放電特性（放電容量(mAh/g)等）を測定し評価した。また、該放電特性の測定・評価の際、50%放電深度（全容量の50%を放電した状態）における内部抵抗値（ Ω 、25℃、1kHzインピーダンス）を測定した。

—デンドライト析出抑制効果の評価—

25℃において、1Cの充放電を30回繰り返し行った後、電池を分解し、正極及び負極の内側表面を目視により観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。

（実施例38）

式(XXI)で表される化合物の代わりに式(XXII)で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例37と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例37と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表5に示す。

（従来例3）

式(XXI)で表される化合物の代わりにLiPF₆を支持塩として用いる以外は実施例37と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例37と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、負極表面にはリチウム結晶（デンドライト）の成長が確認された。また正極表面には、粒状リチウムの析出による細かな凹凸が観察された。これらの結果を表5に示す。

（実施例39）

[非水電解液の調製]

ジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶媒(DEC/EC=1/1(体積比))47.5mLに、ホスファゼン誘導体A（前記

式(XI)において、 n が3であり、6つの R^5 のうち2つがエトキシ基、4つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度： $1.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (1.2 cP) 2.5 mL を添加し、非水電解液を調製した。

[ポリマー電解質の作製]

ジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶液(DEC/EC=1/1(体積比))の代わりに上記のようにして調製した非水電解液 1 mL を含浸させる以外は実施例37と同様にしてポリマー電解質を作製し、該ポリマー電解質の限界酸素指数を測定した。結果を表5に示す。

[ポリマー電池の作製]

ジエチルカーボネート(DEC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶液(DEC/EC=1/1(体積比))の代わりに、上記のようにして調製した非水電解液を含浸・膨潤させる以外は実施例37と同様にしてポリマー電池を作製し、各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例37と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表5に示す。

(実施例40)

ホスファゼン誘導体Aの代わりにホスファゼン誘導体C(前記式(XI)において、 n が3であり、6つの R^5 のうち1つがエトキシ基、5つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、 25°C における粘度： $1.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (1.2 cP))を用いる以外は実施例39と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例37と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表5に示す。

(実施例41)

式(XXI)で表される化合物の代わりに式(XXII)で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例39と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、

限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例 37 と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化はなかった。これらの結果を表 5 に示す。

(実施例 42)

式 (XXI) で表される化合物の代わりに式 (XXII) で表される化合物を支持塩として用いる以外は実施例 40 と同様にポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、限界酸素指数及び各種電池特性を測定・評価した。更に、実施例 37 と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、特にリチウムの析出は無く変化はなかった。これらの結果を表 5 に示す。

表5

	支持塩	電解質に 含ませた ホスファゼン	限界 酸素指数 (体積%)	初期電圧 (V)	初期 内部抵抗 (Ω)	サイクル 性能 充放電容 量減少率 (%)	低温 放電特性 放電容量 減少率 (%)	高温保存特性		デンドライ トの析出
								放電容量 (mAh/g)	1kHzイン ピーダンス (Ω)	
従来例3	LiPF ₆	-	17.4	3.02	0.12	12	68	78	122.1	析出有り
実施例37	式(XXI)	-	21.8	2.89	0.12	5	55	112	71.5	析出無し
実施例38	式(XXII)	-	21.4	2.87	0.12	5	53	106	73.2	析出無し
実施例39	式(XXI)	ホスファゼンA	23.2	2.80	0.11	4	38	118	58.1	析出無し
実施例40	式(XXI)	ホスファゼンC	24.1	2.79	0.10	3	32	121	55.8	析出無し
実施例41	式(XXII)	ホスファゼンA	23.0	2.81	0.10	4	35	119	59.0	析出無し
実施例42	式(XXII)	ホスファゼンC	23.9	2.79	0.09	3	31	120	55.1	析出無し

(実施例 43～46)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表6記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表6に示す濃度にする以外は実施例37と同様にしてポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。更に、実施例37と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、何れの実施例においても特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表6に示す。

(実施例 47～50)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表6記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表6に示す濃度にする以外は実施例39と同様にしてポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。更に、実施例37と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、何れの実施例においても特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表6に示す。

(実施例 51～54)

式(XXI)で表される化合物の代わりに表6記載の化合物を支持塩として用い、該支持塩の濃度を表6に示す濃度にする以外は実施例40と同様にしてポリマー電解質及びポリマー電池を作製し、同様に各種電池特性及び限界酸素指数を測定・評価した。更に、実施例37と同様にして、デンドライト析出の有無を観察したところ、何れの実施例においても特にリチウムの析出は無く変化は無かった。これらの結果を表6に示す。

表6

	支持塩	電解質に 含まれた ホスファゼン	限界 酸素指数 (体積%)	初期電圧 (V)	初期 内部抵抗 (Ω)	サイクル 性能 充放電容 量減少率 (%)	低温 放電特性 放電容量 減少率 (%)	高温保存特性		デンドライ トの析出
								放電容量 (mAh/g)	1kHzイン ピーダンス (Ω)	
従来例3	LiPF ₆	-	17.4	3.02	0.12	12	68	78	122.1	析出有り
実施例43	化合物Z	-	23.0	2.84	0.11	3	35	111	26.8	析出無し
実施例44	化合物Y	-	22.9	2.84	0.11	2	38	119	27.2	析出無し
実施例45	化合物X	-	22.6	2.86	0.11	4	35	115	27.8	析出無し
実施例46	化合物W	-	22.0	2.85	0.11	3	26	121	22.0	析出無し
実施例47	化合物Z	ホスファゼンA	24.6	2.87	0.12	3	26	121	22.0	析出無し
実施例48	化合物Y	ホスファゼンA	24.9	2.85	0.11	4	24	120	22.2	析出無し
実施例49	化合物X	ホスファゼンA	24.9	2.83	0.11	4	27	123	20.0	析出無し
実施例50	化合物W	ホスファゼンA	25.0	2.83	0.10	3	25	122	23.1	析出無し
実施例51	化合物Z	ホスファゼンC	25.0	2.83	0.10	2	20	126	19.5	析出無し
実施例52	化合物Y	ホスファゼンC	25.0	2.80	0.10	3	18	127	18.4	析出無し
実施例53	化合物X	ホスファゼンC	24.9	2.80	0.10	2	19	125	19.0	析出無し
実施例54	化合物W	ホスファゼンC	25.2	2.76	0.09	2	18	128	18.6	析出無し

これらの結果から、式(I)又は(II)で表される化合物よりなる支持塩を用いることによりポリマー電解質の限界酸素指数が上昇し、該電解質を備えたポリマー電池の安全性が向上することが分かる。また、式(I)又は(II)で表される化合物よりなる支持塩はリチウムイオンのイオン源として十分に機能し、ポリマー電解質の導電性を向上させることができるため、該支持塩を用いたポリマー電池の電池特性は、従来例のポリマー電池の電池特性と比べて遜色無いことが分かる。更に、ホスファゼン誘導体を添加した非プロトン性有機溶媒を含浸・膨潤させることにより、電解質の限界酸素指数が更に上昇し、電池の安全性が更に向上することが分かる。

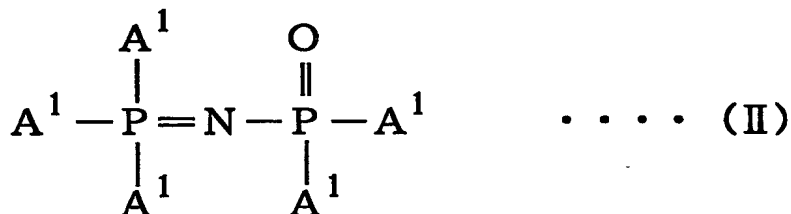
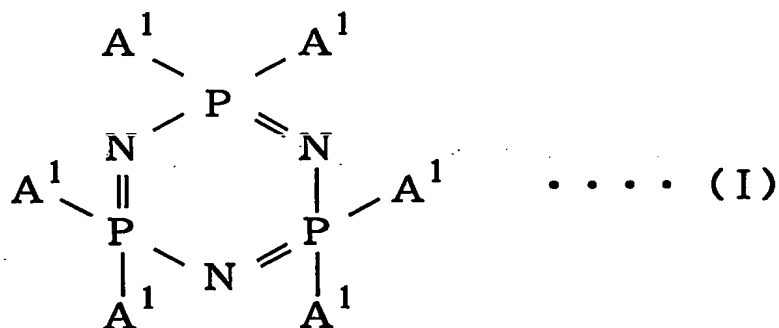
産業上の利用可能性

本発明によれば、非水電解液及びポリマー電解質に用いることにより該非水電解液及びポリマー電解質の燃焼の抑制が可能な支持塩が提供できる。また、該支持塩を用いて非水電解液電池を構成することにより、安全性が高い非水電解液電池が提供できる。更に、該電池の電解液にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することにより、安全性が著しく高い非水電解液電池が提供できる。

また、上記支持塩をポリマー電池の電解質に用いることにより、難燃性に優れ、発火・引火の危険性がなく安全で、かつ、電解液の液漏れが無く、小型・薄型化が可能で、各種機器への組み込みが容易なポリマー電池が提供できる。更に、ホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を上記ポリマー電解質に含ませることにより、より確実に発火・引火の危険性を低減して安全性を向上させたポリマー電池が提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 下記式(I)又は下記式(II)で表わされる化合物よりなる電池用支持塩。

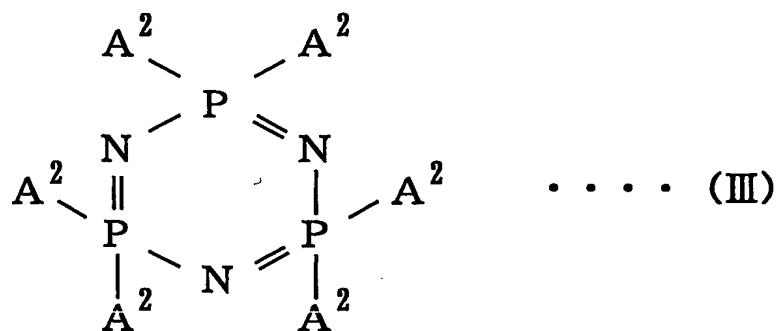


(式(I)及び(II)において、 A^1 はそれぞれ独立してNRL i 又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRL i であり、Rは一価の置換基を表す。)

2. 前記式(I)又は式(II)のRがフェニル基であることを特徴とする請求項1に記載の電池用支持塩。

3. (i) 下記式(III)で表されるホスファゼン誘導体を下記式(IV)で表される1級アミンと反応させて下記式(V)で表されるホスファゼン誘導体を生成する工程と、

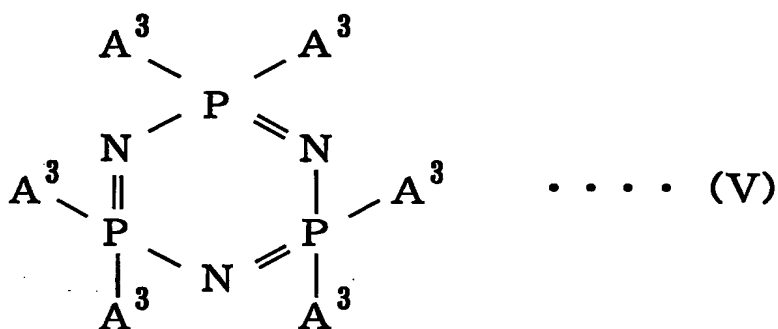
(ii) 該式(V)で表されるホスファゼン誘導体にリチウムアルコキシドを加えて下記式(I)で表わされる化合物を生成する工程と
からなる電池用支持塩の製造方法。



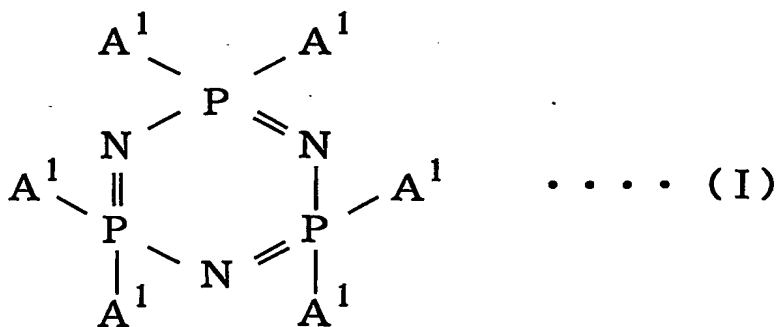
(式中、 A^2 はF又はC1を表す。)



(式中、Rは一価の置換基を表す。)

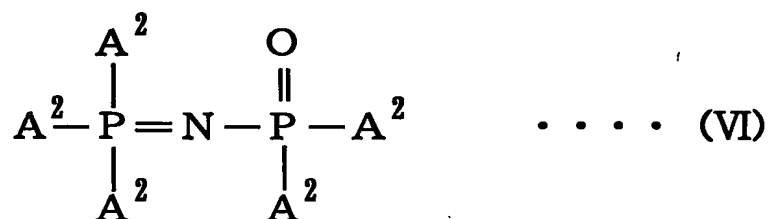


(式中、 A^3 はそれぞれ独立してNHR又はFで、少なくとも1つの A^3 はNHRであり、Rは一価の置換基を表す。)



(式中、 A^1 はそれぞれ独立してNRL i又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRL iであり、Rは一価の置換基を表す。)

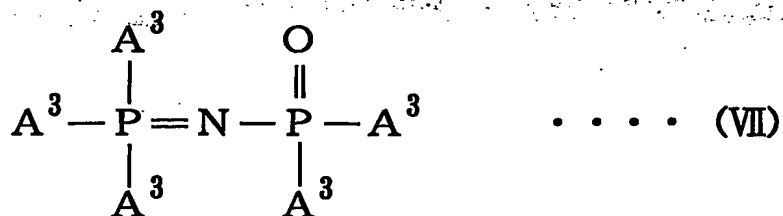
4. 前記式(IV)で表される1級アミンがアニリンであることを特徴とする請求項3に記載の電池用支持塩の製造方法。
5. (i) 下記式(VI)で表されるホスファゼン誘導体を下記式(IV)で表される1級アミンと反応させて下記式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を生成する工程と、
(ii) 該式(VII)で表されるホスファゼン誘導体にリチウムアルコキシドを加えて下記式(II)で表わされる化合物を生成する工程と
からなる電池用支持塩の製造方法。



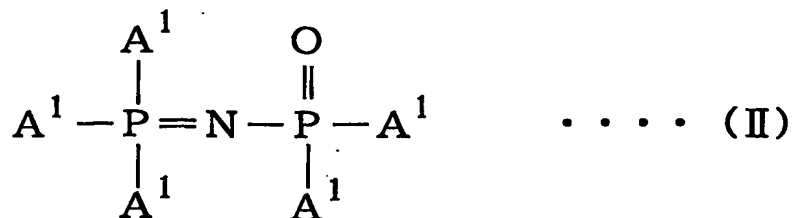
(式中、 A^2 はF又はC 1を表す。)



(式中、Rは一価の置換基を表す。)

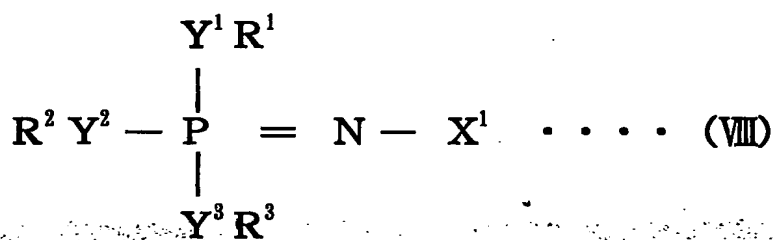


(式中、 A^3 はそれぞれ独立してNHR又はFで、少なくとも1つの A^3 はNHRであり、Rは一価の置換基を表す。)

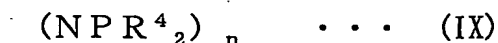


(式中、 A^1 はそれぞれ独立してNRL i又はFで、少なくとも1つの A^1 はNRL iであり、Rは一価の置換基を表す。)

6. 前記式(IV)で表される1級アミンがアニリンであることを特徴とする請求項5に記載の電池用支持塩の製造方法。
7. 正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒及び請求項1に記載の支持塩からなる非水電解液とを備えた非水電解液電池。
8. 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする請求項7に記載の非水電解液電池。
9. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において300mPa・s(300cP)以下の粘度を有し、下記式(VIII)又は下記式(IX)で表わされることを特徴とする請求項8に記載の非水電解液電池。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し；nは3～15を表す。)

10. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(X)で表されることを特徴とする請求項9に記載の非水電解液電池。



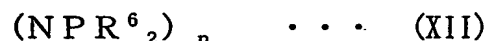
(式中、nは3～13を表す。)

11. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(XI)で表されることを特徴とする請求項9に記載の非水電解液電池。



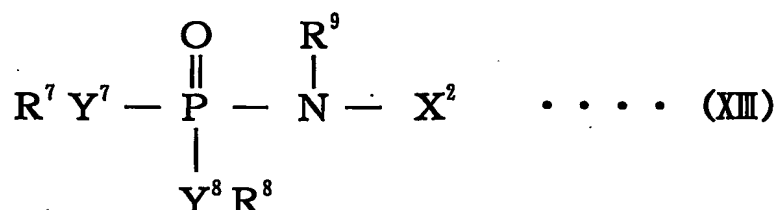
(式中、 R^5 はそれぞれ独立に一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、nは3～8を表す。但し、総ての R^5 がフッ素であることはない。)

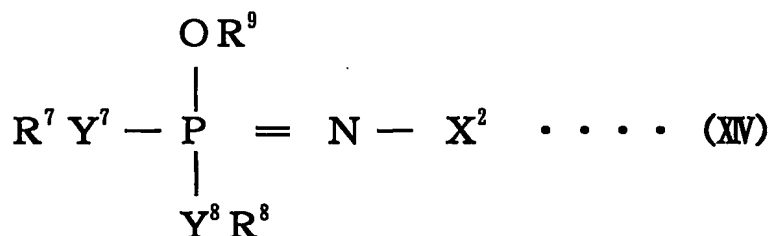
12. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(XII)で表されることを特徴とする請求項8に記載の非水電解液電池。



(式中、 R^6 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し；nは3～6を表す。)

13. 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(XIII)で表され、かつ下記式(XIV)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする請求項8に記載の非水電解液電池。

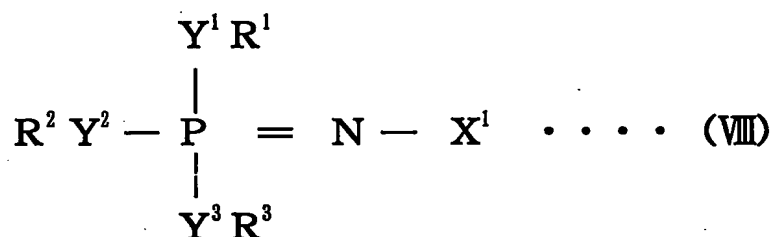




(式(XIII)及び(XIV)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)

14. 正極と、負極と、請求項1に記載の支持塩及びポリマーを含む電解質とを備えたポリマー電池。
15. 前記ポリマーが、ポリエチレンオキシド、ポリアクリレート及びポリプロピレンオキシドの少なくともいずれかである請求項14に記載のポリマー電池。
16. 前記ポリマーの重量平均分子量が10万以上である請求項14又は15に記載のポリマー電池。
17. 前記ポリマーの重量平均分子量が500万以上である請求項16に記載のポリマー電池。
18. 前記ポリマー及び前記支持塩の総量に対するポリマーの量が80～95質量％である請求項14～17の何れかに記載のポリマー電池。
19. 前記電解質が、更にホスファゼン誘導体及び／又はホスファゼン誘導体の異性体を含むことを特徴とする請求項14～18の何れかに記載のポリマー電池。
20. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において300mPa・s(300c

P) 以下の粘度を有し、下記式(VIII)又は下記式(IX)で表されることを特徴とする請求項19に記載のポリマー電池。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～15を表す。)

21. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(X)で表されることを特徴とする請求項20に記載のポリマー電池。



(式中、 n は3～13を表す。)

22. 上記式(IX)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(XI)で表されることを特徴とする請求項20に記載のポリマー電池。



(式中、 R^5 はそれぞれ独立に一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち

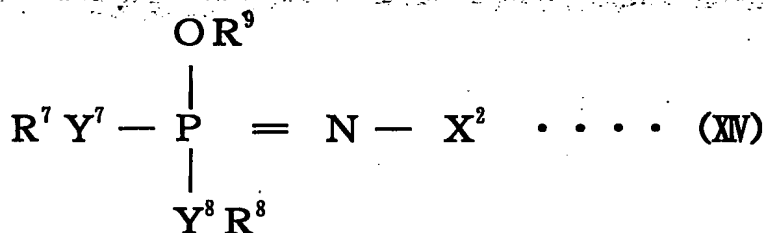
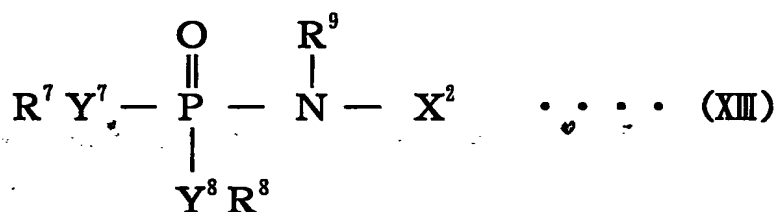
少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～8を表す。但し、総ての R^5 がフッ素であることはない。）

23. 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(XII)で表されることを特徴とする請求項19に記載のポリマー電池。



(式中、 R^6 はそれぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～6を表す。)

24. 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(XIII)で表され、かつ下記式(XIV)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする請求項19に記載のポリマー電池。



(式(XIII)及び(XIV)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^7 及び Y^8 は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は

単結合を表す。)

25. 前記ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解質中での総占有量が少なくとも0.5質量%である請求項19～24の何れかに記載のポリマー電池。
26. 前記ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解質中での総占有量が少なくとも2.5質量%である請求項25に記載のポリマー電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M6/16, H01M6/18, H01M10/40, H01B1/06, C07F19/00,
C07F9/26, C07F9/6593, C07F1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M6/16, H01M6/18, H01M10/40, H01B1/06, C07F19/00,
C07F9/26, C07F9/6593, C07F1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS HOSUFAZEN?*RICHIUMUARUKOKISHIDO (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-240233 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 12 September, 1995 (12.09.95), Full text (Family: none)	1-26
A	JP 2001-52736 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 23 February, 2001 (23.02.01), Full text (Family: none)	1-26
A	JP 2001-338682 A (Sony Corp.), 07 December, 2001 (07.12.01), Full text (Family: none)	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07352

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-83628 A (Bridgestone Corp.), 22 March, 2002 (22.03.02), (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M6/16 H01M6/18 H01M10/40 H01B1/06
C07F19/00 C07F9/26 C07F9/6593 C07F1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M6/16 H01M6/18 H01M10/40 H01B1/06
C07F19/00 C07F9/26 C07F9/6593 C07F1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS ホスファゼン? *リチウムアルコキシド

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-240233 A (新神戸電機株式会社) 1995. 09. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2001-52736 A (株式会社豊田中央研究所) 2001. 02. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2001-338682 A (ソニー株式会社) 2001. 12. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2002-83628 A (株式会社ブリヂストン)	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2002.03.22, 全文 (ファミリーなし)	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.